

7 Ergebnisse der DRIFTS-Untersuchungen

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse betreffen, soweit nicht anders aufgeführt, den eingefahrenen, technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Unter Anwendung eines konventionellen Zellentyps (Standardzelle in Kap. 3.3.1.4) ließen sich an dem technischen Katalysator keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielen, so daß eine Detektion von meist schwachen Adsorbatbanden zuerst als nicht möglich erschien. Im Prinzip ist dieses bekannt und wurde von Connor et al. bereits beschrieben. Connor et al. räumten allerdings ein, daß der Mißerfolg am $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System evtl. auf den von ihnen verwendeten, weniger empfindlichen DTGS-Detektor zurückzuführen ist [Con-91].

In dieser Arbeit wurde zwar ein empfindlicheres Detektorsystem eingesetzt, als Hauptgründe sind jedoch Änderungen im Kohlendioxid- und Wassergehalt der Umgebung außerhalb der Zelle zu nennen, die sich bei Messungen mit größeren Zeitabständen (> 10 min) trotz Spülung des Probenraums und Spektrometers mit trockenem Stickstoff auf die Spektrenqualität negativ auswirken.

Erst durch die Entwicklung des neuen Zelltyps (s. Kap. 3.3.1.4) ließen sich diese Störeffekte minimieren und somit auch an Katalysatoren mit niedrigen Oberflächen Adsorbatspektren reproduzierbar gewinnen. Dementsprechend resultieren alle hier aufgeführten Spektren aus der Anwendung dieser Reaktormesszelle.

Vorab dienten Adsorptionsexperimente als Basis für nachfolgende In-situ-Untersuchungen. Vor und während der Adsorptionsexperimente wurde überprüft, daß sich an der Referenzsubstanz (KBr) keine Produkte bilden.

7.1 Vorbehandlung

Um bei den Adsorptionsexperimenten einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu gewährleisten, wurden die Katalysatorproben zuerst vorbehandelt. Speziell zur Entfernung einer Sauerstoffbelegung, von der man bei einem Silberkatalysator immer ausgehen sollte, wurde in Anlehnung an die Arbeit von Force und Bell [For-75] eine reduktive Behandlung mit Wasserstoff durchgeführt. In den meisten Fällen ließ sich aber alleine durch eine Temperaturbehandlung das selbe Ergebnis erzielen.

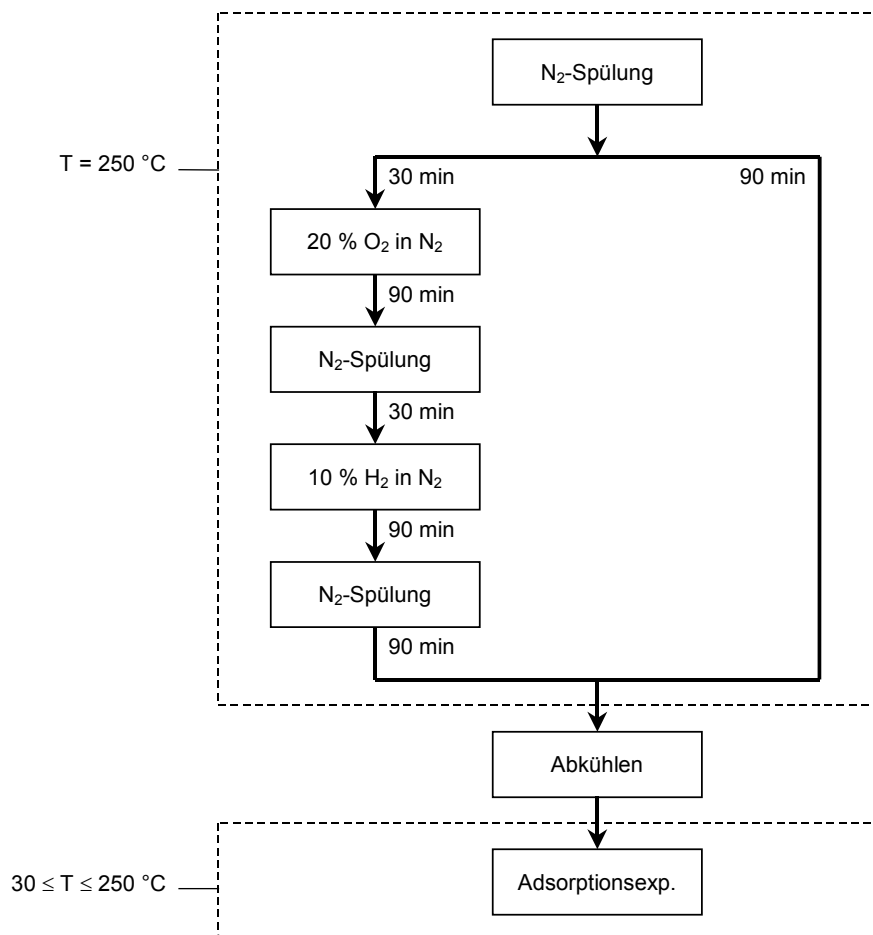


Abb. 7-1 Unterschiedliche Vorbehandlungen des Katalysators bzw. Adsorbens (linke Route: oxidative und reduktive Behandlung; rechte Route: reine Temperaturbehandlung unter N₂).

Hier sei anzumerken, daß durch die Vorbehandlung bereits Veränderungen am Katalysator auftreten können. Ein Beispielspektrum dazu ist in Abb. 7-2 dargestellt.

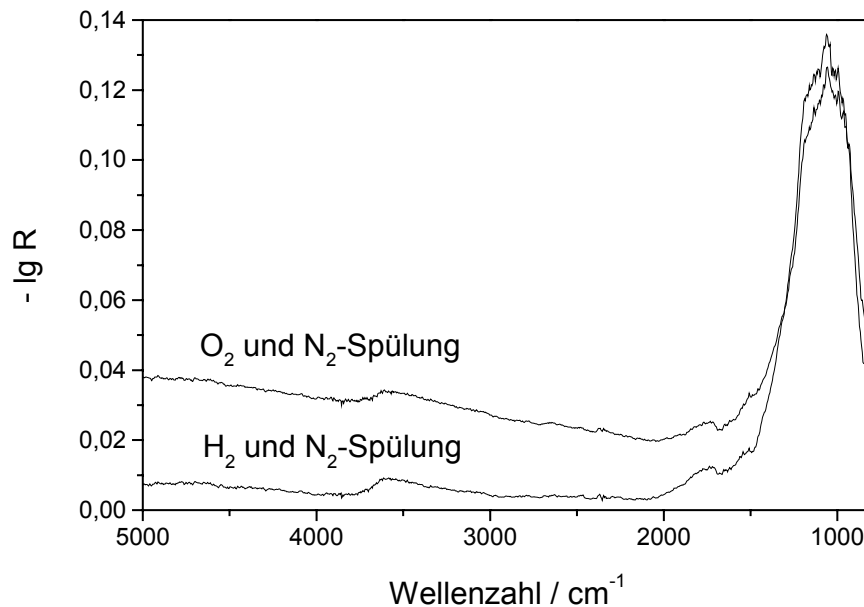


Abb. 7-2 Differenzspektren am technischen EO-Katalysator nach einer Sauerstoff- und einer anschließenden Wasserstoffbehandlung bei 250 °C.

Die Veränderung durch die Sauerstoffbehandlung ist besonders im Wellenzahlenbereich der intensiven Aluminiumoxid-Bande ($< 1600 \text{ cm}^{-1}$) des Trägermaterials zu erkennen. Die anschließende reduktive Behandlung führt in diesem Bereich zu keiner nennenswerten Veränderung. Allerdings kann hieraus nicht abgeleitet werden, daß sich auf diesem Weg die Silberoberfläche nicht „sauerstofffrei“ reinigen läßt.

7.2 Adsorption von Ethen

Nach reduktiver Vorbehandlung konnte eine Adsorption von Ethen am technischen EO-Katalysator nicht beobachtet werden. Ist dahingegen Sauerstoff mit anwesend oder preadsorbiert worden, so treten mit Ethen immer wieder charakteristische Banden bei Wellenzahlen von 1658, 1621, 1568, 1458, 1411, 1388, 1372 und 1237 cm^{-1} auf. Als Besonderheit ist hier die Qualität der Adsorbatspektren hervorzuheben. Zum einen sind durch die verwendete „Quasi-Zweistrahl-Technik“ die Störadsorptionen durch Wasser und Kohlendioxid weitestgehend eliminiert worden. Zum anderen gelingt es Adsorbate an Systemen mit verhältnismäßig kleiner Oberfläche (hier: $< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) zu beobachten.

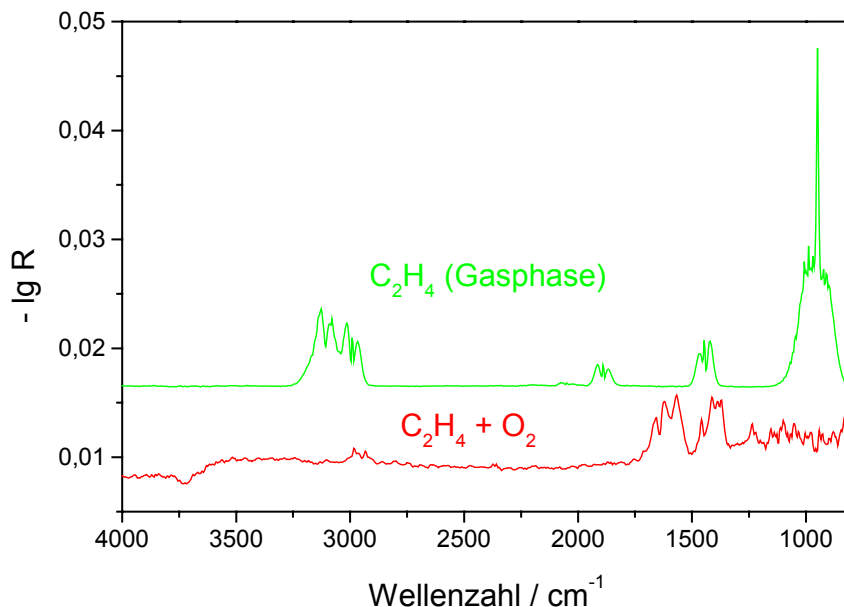


Abb. 7-3 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nach einer Behandlung mit Ethen ($15 \% \text{ L L}^{-1}$) / Sauerstoff ($7,5 \% \text{ L L}^{-1}$) (Mitte). Zum Vergleich ist das Gasphasenspektrum von Ethen dargestellt.

Die Resultate aus der Ethenadsorption sind unabhängig davon, ob der Katalysator nur einer Temperaturvorbehandlung unter Stickstoff oder zuvor einer Sauerstoff- und Wasserstoffvorbehandlung unterzogen wird. Bedingung ist lediglich, daß der Katalysator mit Sauerstoff belegt bzw. Sauerstoff anwesend sein muß.

7.2.1 Temperaturstabilität der Adsorbate ex und in situ

Unter Stickstoff sind die Adsorbate über mehrere Stunden stabil. Zumindest läßt sich im Temperaturbereich von 30 bis 250 °C, wenn überhaupt, nur eine geringe Desorption beobachten.

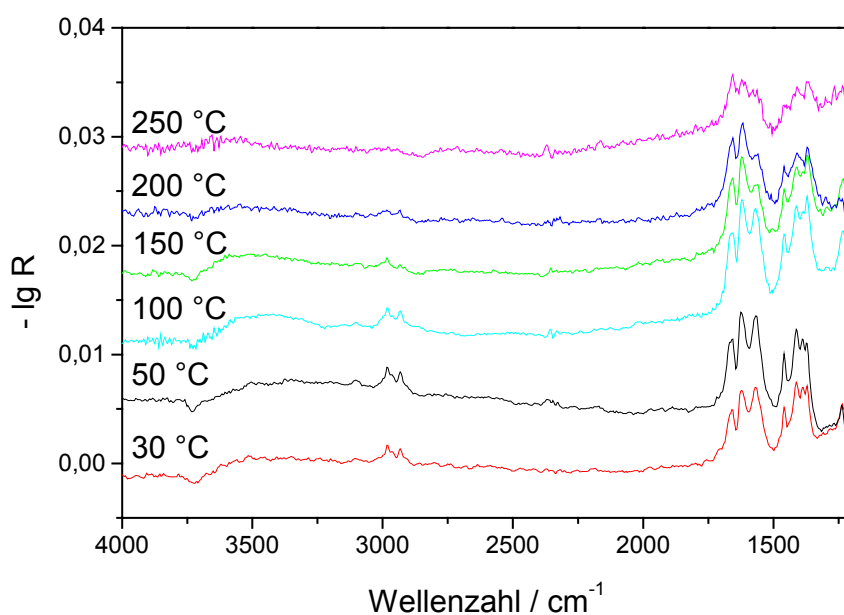


Abb. 7-4 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nach einer Behandlung mit Ethen (15 % L L⁻¹) / Sauerstoff (7,5 % L L⁻¹) und anschließender Spülung mit Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Adsorbate lassen sich auch in In-situ-Untersuchungen nachweisen. Unter den gewählten Bedingungen (1bar, 15 % Ethen, 7,5 % Sauerstoff) sind sie bis mindestens 150 °C zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur verschwinden die Banden. Bei 200 °C ist bereits die Bildung von Kohlendioxid (2349 cm^{-1}) zu erkennen, andere Produkte, wie Wasser und Ethylenoxid, dahingegen nicht.

Interessant ist, daß die Desorption der Adsorbate erst in einem Temperaturbereich stattfindet, der dem unteren Betriebsbereich des technischen Prozesses gleichkommt. Hier könnte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden, inwieweit diese Adsorbate einen Einfluß auf das Selektivitäts-/Aktivitätsverhalten ausüben.

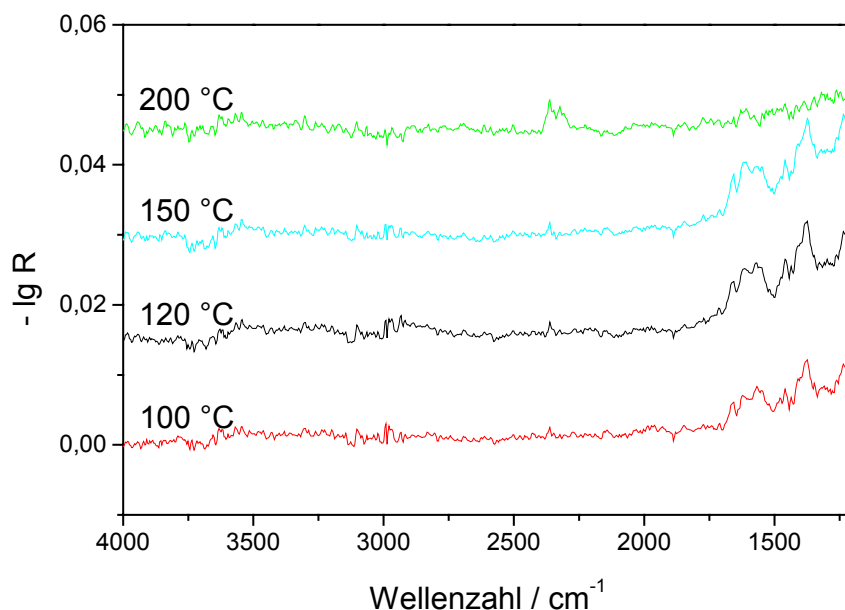


Abb. 7-5 In-situ-Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) unter Ethen (15 \% L L^{-1}) und Sauerstoff ($7,5\text{ \% L L}^{-1}$) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zur Aufklärung der Natur der Adsorbate wurden vergleichende Experimente mit unterschiedlichen C1- und C2-Komponenten durchgeführt. Dabei wurde die Adsorption von: Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethylenoxid, Acetaldehyd,

Essigsäure und Ethanol untersucht. Die interessantesten Beispiele werden im Folgenden aufgeführt.

7.2.2 Adsorption von Kohlendioxid und -monoxid

Behandelt man den Katalysator zuvor mit Sauerstoff und anschließend mit einem Kohlenmonoxid/Kohlendioxid-Gemisch, so erhält man ein Spektrum, das mit dem aus der Ethen/Sauerstoff-Messung resultierendem identisch ist.

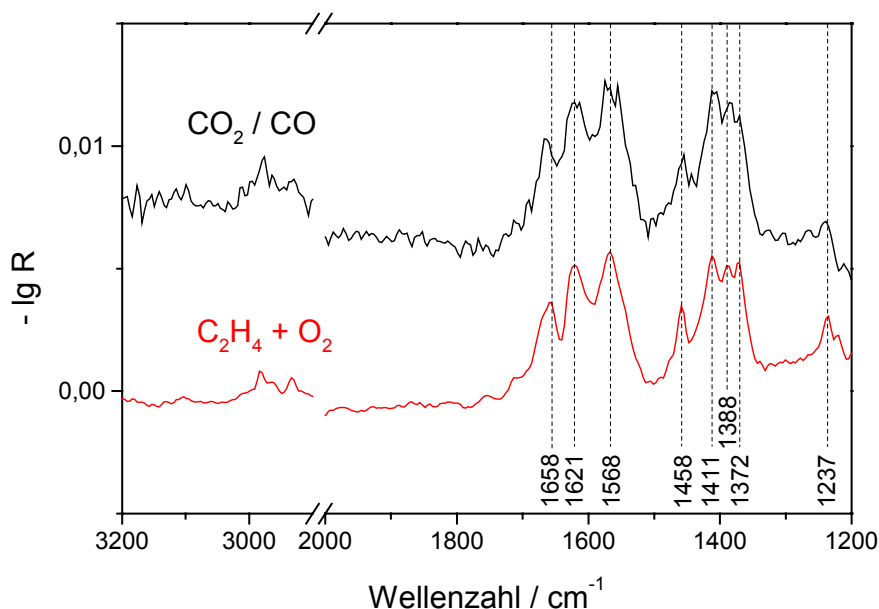


Abb. 7-6 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nach einer Behandlung mit Ethen ($15\% \text{ L L}^{-1}$) / Sauerstoff ($7,5\% \text{ L L}^{-1}$) (unten) bzw. nach Vorbelegung mit Sauerstoff sowie einer Behandlung mit Kohlendioxid und -monoxid ($0,25\% \text{ L L}^{-1}$) (oben) und einer anschließenden Spülung mit Stickstoff bei 30°C .

Das bedeutet, daß es sich bei den zuvor beschriebenen Adsorbaten sehr wahrscheinlich um Kohlenoxid-Spezies handelt, wie z.B. Carbonat- oder

Carboxylat-Strukturen. Im Fall der Ethenadsorption muß dementsprechend schon bei 30 °C die Totaloxidation eingesetzt haben.

7.2.3 Adsorption von Ethylenoxid

Aus der Adsorption von Ethylenoxid am technischen EO-Katalysator resultiert ebenfalls ein Adsorbatspektrum, das zu dem des mit einem Ethen/Sauerstoff-Gemisch behandelten Katalysators äquivalent ist.

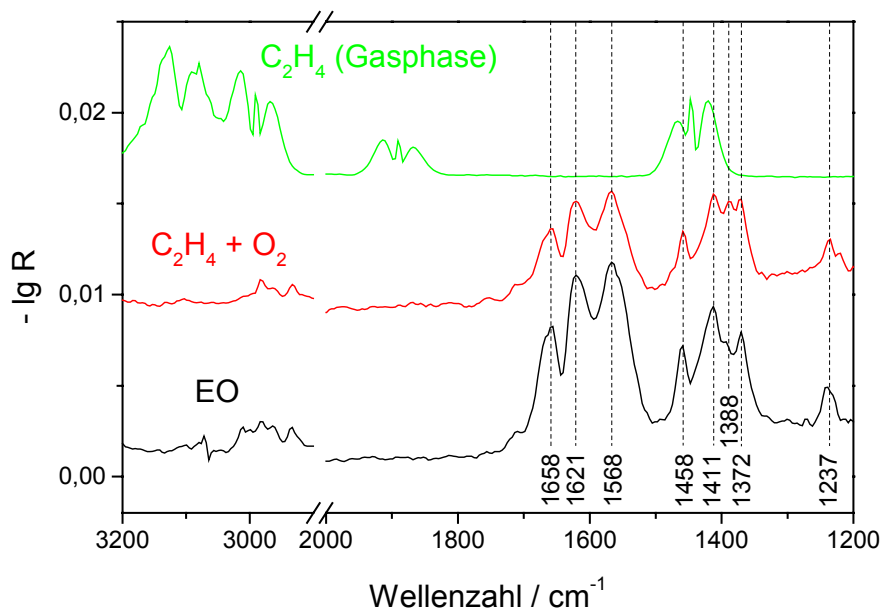
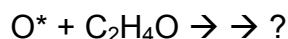


Abb. 7-7 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator (Ag/ α -Al₂O₃) nach einer Behandlung mit Ethen (15 % L L⁻¹) / Sauerstoff (7,5 % L L⁻¹) (Mitte) bzw. Ethylenoxid (2,5 % L L⁻¹) (unten) und einer anschließenden Spülung mit Stickstoff. Zum Vergleich ist das Gasphasenspektrum von Ethen dargestellt (oben).

Die gleichen Adsorbatbanden sind allerdings auch unter Ausschluß von Sauerstoff an dem zuvor mit Wasserstoff behandelten Katalysator zu beobachten. Sehr wahrscheinlich spielt hierbei die Reversibilität der Epoxidation eine Rolle, d.h.

Ethylenoxid fungiert als Sauerstoffdonor und belegt den Katalysator mit Sauerstoff. Anschließend können die adsorbierten Sauerstoffspezies mit Ethylenoxid oder Ethen weiter reagieren.



Offen bleibt die Frage, ob zuerst Ethylenoxid im adsorbierten Zustand gebildet wird oder eine Reaktion zwischen adsorbierten Sauerstoffspezies und Ethen (adsorbiert oder aus der Gasphase) stattfindet.

7.2.4 Adsorption an α -Aluminiumoxid

Der technische Katalysator setzt sich fast ausschließlich aus Aluminiumoxid und Silber zusammen. Um die Adsorptionsplätze zu lokalisieren, wurden die Adsorptionsexperimente mit einzelnen Katalysatorkomponenten separat durchgeführt.

An reinem Silberpulver konnten keinerlei Adsorbate detektiert werden. Dies ist vermutlich auf die geringe spezifische Oberfläche zurückzuführen. Dahingegen ließ sich ein Teil der Banden (1658, 1621, 1568 cm^{-1}) auf α -Aluminiumoxid sicher zuordnen (Abb. 7-8). Hierbei ergab sich folgende Fragestellung. Wenn es sich bei den Adsorbaten aber um reine Kohlenoxidspezies handelt, dann müßte bereits sauerstoff-vorbehandeltes Aluminiumoxid eine oxidationsaktive Wirkung besitzen und dies schon bei 30 °C. Der genaue Hintergrund ist dabei noch unklar.

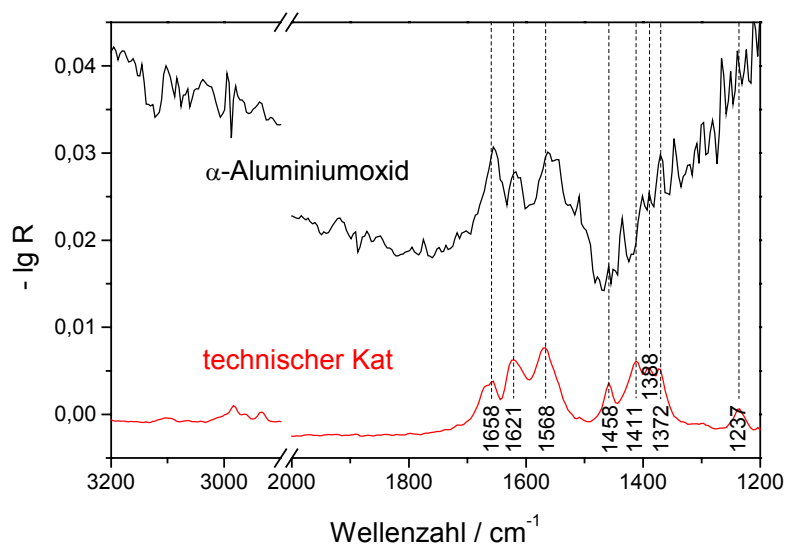
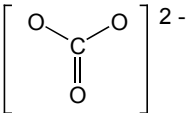
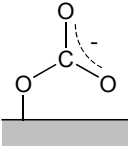
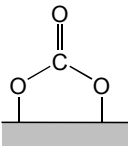


Abb. 7-8 Adsorbatspektren am technischen EO-Katalysator ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und an reinem $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach einer Behandlung mit Ethen (15 % L L^{-1}) / Sauerstoff (7,5 % L L^{-1}).

Die Präsenz verschiedener an Aluminiumoxid koordinierter Carbonat-Spezies wurde bereits in der Literatur beschrieben. Parkyns konnte z. B. deren IR-Bandenlagen wie folgt zugeordnen [Par-71].

Tab. 7-1 Bandenlagen unterschiedlicher an Aluminiumoxid koordinierter Carbonate [Par-71].

Koordination		Wellenzahl / cm^{-1}
keine (uncoordinated)		1445 - 1470
einfach (monodentate)		1530, 1370
zweifach (bidentate)		1660, 1270 o. 1230

Das an α -Aluminiumoxid gemessene Adsorbatspektrum deckt sich mit diesen Ergebnissen lediglich für die Bande bei 1658 cm^{-1} . Dies würde einer zweifach koordinierten Carbonatstruktur entsprechen. Die anderen Bandenlagen müßten durch weiterführende Arbeiten noch strukturell zugeordnet werden.

7.3 Einfluß der Gasphase auf In-situ-DRIFTS-Messungen

In Anwesenheit einer IR-aktiven Gasphase weisen die „Differenzspektren“ (s. Kap. 3.3.2) mitunter Banden mit negativen Intensitäten auf (Abb. 7-9). Deren Bandenlagen entsprechen allerdings denen der am Meßzelleneingang zudosierten IR-aktiven Gaskomponenten.

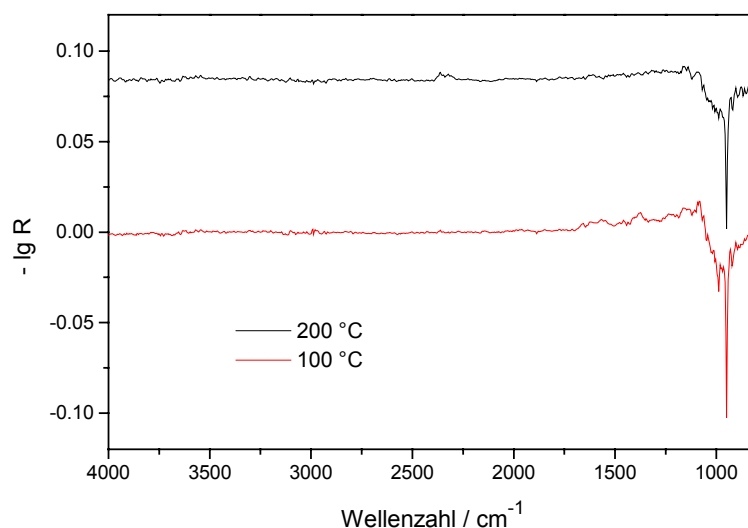


Abb. 7-9 Differenzspektrum zwischen Ag / α -Al₂O₃ unter Ethen ($\varphi = 15\%$) / O₂ ($\varphi = 7,5\%$) / (Rest N₂) und unter reinem N₂ bei 100 und 200 °C. Das Spektrum für 200 °C ist auf der Ordinate verschoben.

Auffällig dabei ist, daß nicht alle Banden aus dem betreffenden IR-Spektrum der Gaskomponente im „Negativen“ erscheinen. Diese sind z. B. bei der Ethenoxidation an Ag / α -Al₂O₃ nur im Wellenzahlbereich zwischen 800 und 1200 cm⁻¹ erkennbar (bei 949 cm⁻¹ liegt die intensivste Ethenbande, ω (CH₂)). Andere typische Ethenbanden, wie z. B. ν_s (CH₂) oder ν_{as} (CH₂) werden allerdings durch die „Differenzbildung“ eliminiert. Für eine Erklärung dieses Phänomens können unterschiedliche Ursachen in Betracht kommen, die im Folgenden diskutiert werden:

7.3.1 Adsorptionseffekte

Da Referenz und Probe sich in derselben Meßzelle befinden, können an beiden Materialien Gaskomponenten adsorbieren. Ist im Rahmen der Eindringtiefe der IR-Strahlung bzw. in dem vom IR-Strahl erfaßten Volumenelement die Stoffmenge eines Adsorbats an der Referenz größer als auf der Probe, so würde dies zu einer negativen Bande führen, die sich im Differenzspektrum widerspiegeln müßte. Dabei wären relativ geringe Bandenintensitäten zu erwarten. Die gemessenen, hohen Intensitäten sprechen eher dagegen.

7.3.2 Inhomogenität der Gasphase

Bei heterogen katalysierten Reaktionen sind mitunter Stofftransportphänomene zu berücksichtigen. Als Folge des Wechselspiels zwischen Stoffübergang und Reaktion bilden sich in der Nähe der Katalysatoroberfläche Konzentrationsgradienten aus. In diesem Fall wäre die Gasphase in der Reaktorzelle nicht mehr homogen, d. h. in der Proben- und Referenzmessung können unterschiedliche Transmissionsgrade bzgl. der IR-aktiven Gaskomponenten vorliegen. Der relative Bezug auf eine inerte Referenzsubstanz

könnte somit in den Differenzspektren zu Banden mit negativen Intensitäten führen. Inwieweit sich dabei die Konzentrationen in der Gasphase (Bulk) und an der Oberfläche unterscheiden würde dann von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängen.

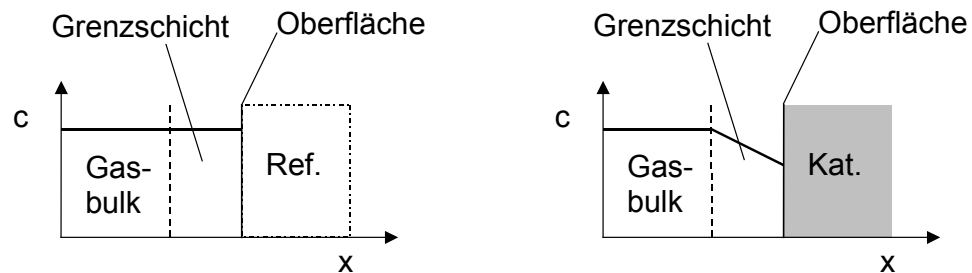


Abb. 7-10 Konzentrationsgradienten an einer inerten Referenzsubstanz (links) und an einer aktiven Katalysatoroberfläche (rechts).

Letzteres stellt eine „mikroskopische“ Sichtweise dar. Makroskopisch betrachtet könnte die Ursache für das Auftreten der negativen Banden ebenso ein Konzentrationsgradient über die durchströmte Katalysatorschüttung hinweg sein.

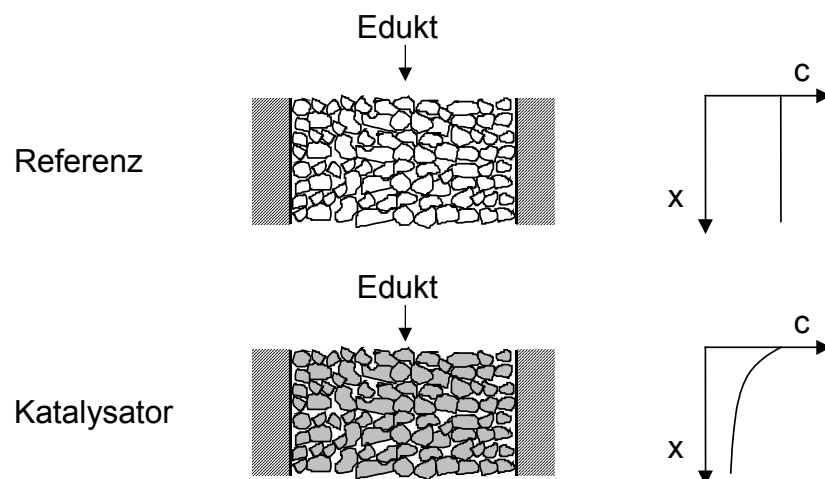


Abb. 7-11 Konzentrationsgradienten über die durchströmten Festbettschüttungen (inerte Referenz (oben), aktiver Katalysator (unten)).

Das Ausmaß der Inhomogenität zwischen der über die Referenz und den Katalysator strömenden Gasphase nimmt mit steigendem Umsatz zu. Die Intensität der „negativen“ Banden sollte dann von der Eindringtiefe des IR-Strahls und der Reaktionsgeschwindigkeit abhängen. Je kleiner der Absorptionsmodul der Katalysatorprobe und je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, um so ausgeprägter sollte dieser Effekt sein. Bei den In-situ-Untersuchungen zur Ethenoxidation an Ag / α -Al₂O₃ zeigte sich aber mit steigender Temperatur eine Intensitätsabnahme der „negativen“ Banden (s. z. B. Abb. 7-9 Ethenbande bei 949 cm⁻¹). Diese wird aber auch durch die Konzentrationsabnahme aufgrund der Volumenexpansion verursacht und ist dadurch ein schlechtes Diskussionskriterium. Gegen eine Inhomogenität als Ursache für das Auftreten der negativen Banden spricht, daß keine entsprechenden Produktbanden zu beobachten sind.

In beiden diskutierten Fällen sollten bezüglich der betreffenden IR-aktiven Gaskomponente alle Ethenbanden im Differenzspektrum negative Intensitäten aufweisen. Sie liefern jedoch keine Erklärung dafür, daß diese lediglich in einem bestimmten Wellenzahlbereich auftreten. Zwar können beide Fälle für die In-situ-DRIFTS nicht ausgeschlossen werden, sie stellen aber augenscheinlich nicht die einzige Ursache für das Auftreten der „negativen“ Banden dar.

7.3.3 Änderung des Reflexionsgrads

In Adsorptionsuntersuchungen, die bei einer Temperatur von 30 °C und mit einem konstanten Volumenstrom einer Ethen/Stickstoff-Mischung durchgeführt wurden, zeigen die ermittelten Differenzspektren ebenfalls Banden mit negativen Intensitäten (Abb. 7-12). Hierbei kann eine Inhomogenität der Gasphase ausgeschlossen werden, da unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein ist. Auffällig ist, daß die Banden

mit negativer Intensität nur in dem Wellenzahlenbereich auftreten, in dem der Katalysator selbst eine starke IR-Absorption aufweist. So tritt dieser Effekt z. B. bei den Messungen an reinem Silber nicht auf, wohingegen er bei Untersuchungen an dem geträgerten Silberkatalysator sehr ausgeprägt zu beobachten ist.

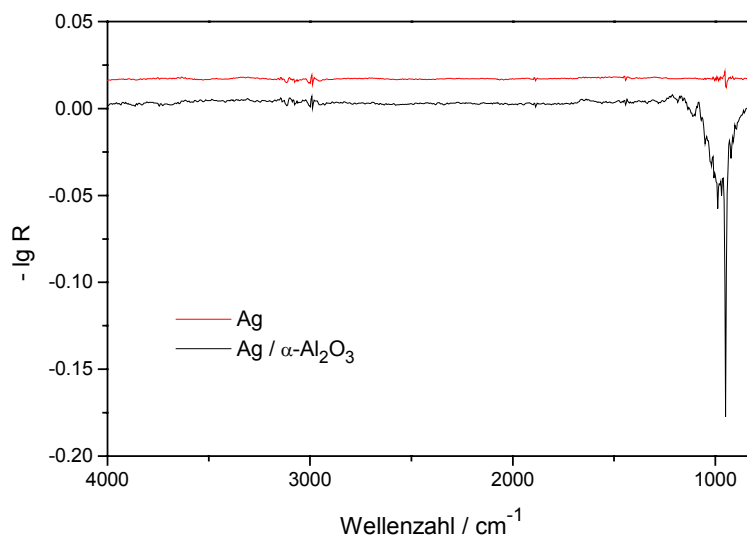


Abb. 7-12 Differenzspektren zwischen Ag bzw. Ag / α -Al₂O₃ unter Ethen / N₂ ($\varphi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = 15 %) und unter N₂ bei 30 °C; Vorbehandlung : 250 °C, a) O₂ (φ = 10 %), b) H₂ (φ = 10 %) c) N₂-Spülung. Das Ag-Spektrum ist auf der Ordinate verschoben.

Zur Erklärung der oben beschriebenen Beobachtungen soll im Folgenden der In-situ-Meßvorgang detailliert betrachtet werden.

Die am Detektor gemessene Intensität beträgt nur einen Bruchteil von der am Eingang der DRIFTS-Meßanordnung. Neben dem Reflexionsvorgang finden im gesamten Strahlengang eine Reihe zusätzlicher Absorptionsprozesse statt. Diese sind in Abb. 7-13 veranschaulicht. So können innerhalb der DRIFTS-Zelle die Fenster, evtl. daran auftretende Beläge und die Gasphase eine Intensitätsabnahme der IR-Strahlung bewirken.

In den folgenden Betrachtungen wird der Außenraum um die DRIFTS-Zelle außer Acht gelassen. Trotz der Spülung des Probenraums mit trockenem Stickstoff befinden sich dort immer noch Restanteile an Kohlendioxid und Wasser, die

ebenfalls Teilabsorptionen verursachen und in den Hintergrundspektren deutlich zu erkennen sind. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels zeigt sich, daß diese keinen Einfluß auf die „negativen“ Banden ausüben.

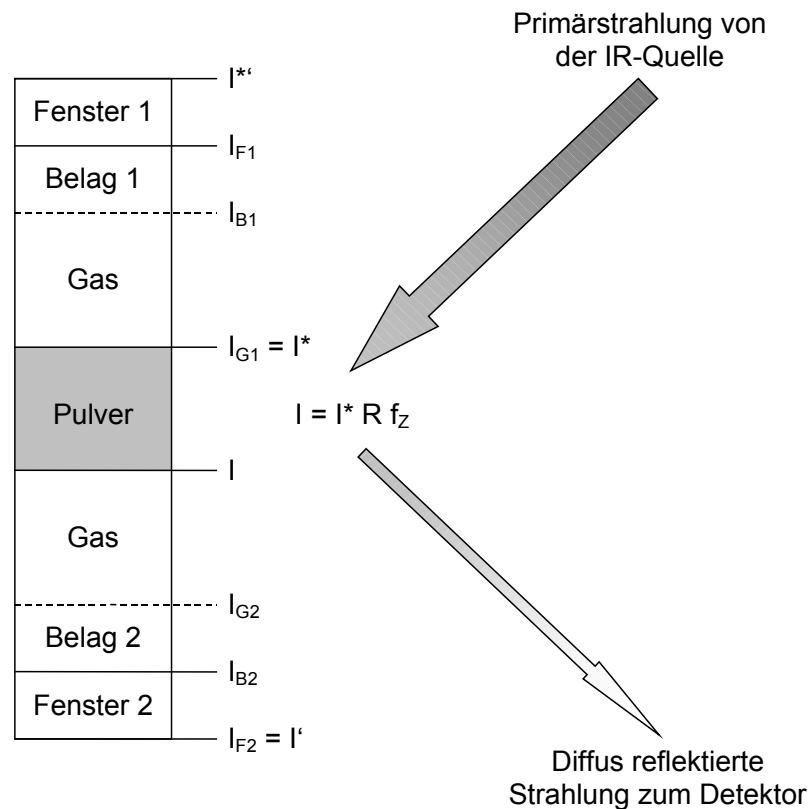


Abb. 7-13 Änderung der Intensität der IR-Strahlung innerhalb der DRIFTS-Reaktorzelle durch unterschiedliche Transmissionsvorgänge und diffuse Reflexion. I : Intensität, R : Reflexionsgrad, f_z : geometrischer Faktor bedingt durch die Konstruktion der Zelle (nur ein Teil der diffus reflektierten Strahlung gelangt zum Detektor).

Die Intensität des aus der DRIFTS-Zelle austretenden IR-Strahls ergibt sich durch Multiplikation der Eingangsintensität (I^*) mit den einzelnen Faktoren, die zu einer Intensitätsabnahme führen können. Gemäß der in Abb. 7-13 gewählten Nomenklatur ergibt sich:

$$I' = I^* \cdot \left(\frac{I_{F1}}{I^*} \cdot \frac{I_{B1}}{I_{F1}} \cdot \frac{I^*}{I_{B1}} \right) \cdot \left(\frac{I}{I^*} \right) \cdot \left(\frac{I_{G2}}{I} \cdot \frac{I_{B2}}{I_{G2}} \cdot \frac{I'}{I_{B2}} \right). \quad \text{Gl. 7-1}$$

Der Quotient zwischen I und I^* beschreibt die diffuse Reflexion. Prinzipiell entspricht er der Definition des Reflexionsgrads (R). Über das Austrittsfenster der DRIFTS-Zelle gelangt aber nur ein Teil der diffus reflektierten Strahlung nach außen. Dieses wird im Folgenden durch die Einführung eines geometrischen Faktors (f_z) berücksichtigt:

$$\frac{I}{I^*} = R \cdot f_z. \quad \text{Gl. 7-2}$$

Alle anderen Quotienten in Gl. 7-1 entsprechen den einzelnen Transmissionsgraden beim Durchgang durch die Fenster (T_F), Beläge (T_B) und Gasphase im Inneren der Zelle (T_G):

$$I' = I^* \cdot (T_{F1} \cdot T_{B1} \cdot T_{G1}) \cdot (R \cdot f_z) \cdot (T_{G2} \cdot T_{B2} \cdot T_{F2}). \quad \text{Gl. 7-3}$$

Durch die Symmetrie der Zellenkonstruktion ist sowohl für die eintretende als auch für den Anteil der austretenden, diffus reflektierten IR-Strahlung die Schichtdicke der über der Probe befindlichen Gasphase konstant. Die Abmessungen der beiden Fenster sind ebenfalls gleich. Des weiteren kann davon ausgegangen werden, daß während einer einzelnen Messung (Probe und Referenz) die Belegung an beiden Fenstern gleich ist. Die relativen Abschwächungen der Intensitäten vor und nach dem Reflexionsvorgang - diese entsprechen den einzelnen Transmissionsgraden - können dadurch gleichgesetzt werden:

$$T_{F1} = T_{F2} = T_F \quad \text{und} \quad T_{B1} = T_{B2} = T_B \quad \text{und} \quad T_{G1} = T_{G2} = T_G \quad \text{Gl. 7-4}$$

Somit ergibt sich für die Intensitäten der ein- und austretenden IR-Strahlung folgender allgemeiner Zusammenhang:

$$I' = I^* \cdot (T_F^2 \cdot T_B^2 \cdot T_G^2) \cdot (R \cdot f_Z) . \quad \text{Gl. 7-5}$$

Bei der Aufnahme eines Hintergrundspektrums ist der Meßwert proportional zur Intensität I' aus Gl. 7-5. Der Wert für die Eingangsintensität (I^*) ist bei der DRIFTS i. d. R. nicht zugänglich. Aus diesem Grund wird bei einer Probenmessung (Index P) die Intensität der austretenden Strahlung relativ auf die aus einer Referenzmessung (Index R) resultierende Intensität bezogen. Durch die Division wird ein transmissions-äquivalentes Spektrum erzeugt (R-Darstellung). Ein extinktions-äquivalentes Spektrum (engl.: absorbance) ist vergleichbar mit der $\lg(1/R)$ -Darstellung:

$$\frac{I'_P}{I'_R} = \frac{I^* \cdot T_{PF}^2 \cdot T_{PB}^2 \cdot T_{PG}^2 \cdot R_P \cdot f_Z}{I^* \cdot T_{RF}^2 \cdot T_{RB}^2 \cdot T_{RG}^2 \cdot R_R \cdot f_Z} = \frac{T_{PF}^2 \cdot T_{PB}^2 \cdot T_{PG}^2 \cdot R_P}{T_{RF}^2 \cdot T_{RB}^2 \cdot T_{RG}^2 \cdot R_R} . \quad \text{Gl. 7-6}$$

Hierbei wird auch deutlich, daß die Angabe eines absoluten Reflexionsgrades nur dann sinnvoll ist, wenn eine „ideale“ Referenzsubstanz verwendet wird, deren Reflexionsgrad möglichst groß bzw. im Idealfall gleich eins ist. Ebenso sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die in der Reflexionsspektroskopie mittels der Spektrometersoftware typischerweise generierte R- oder $\lg(1/R)$ -Darstellung den Quotienten aus den gemessenen Signalintensitäten der Proben- und Referenzmessung beinhaltet (Reflektivität, relativer Reflexionsgrad). Speziell bei der In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionssysteme kann dieses unter bestimmten Umständen zu Fehlinterpretationen führen.

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten Zellentyp befinden sich Probe und Referenz zusammen in der Reaktorzelle. Die Abschwächung der IR-Strahlung bedingt durch das Fenstermaterial kann in beiden Fällen als konstant ($T_{PF} = T_{RF}$) betrachtet

werden, da Referenz- und Probenmessung direkt aufeinander folgen. Ist die Gasphase im gesamten Zellinneren homogen, so würden sich in Gl. 7-6 zusätzlich die Transmissionsgrade T_B und T_G herauskürzen. Hierauf basiert auch die Grundidee der neu entwickelten DRIFTS-Reaktorzelle, die somit eine Eliminierung von IR-Banden der Gasphasenkomponenten ermöglicht.

$$\frac{I'_P}{I'_R} = \frac{R_P}{R_R} \quad (\text{bei homogener Gasphase}) \quad \text{Gl. 7-7}$$

Es ist üblich den Quotienten aus R_P und R_R als den Reflexionsgrad R_∞ anzugeben. Es sei aber darauf hingewiesen, daß derartige Angaben nicht äquivalent zu der Definition von R_∞ aus dem Kubelka-Munk-Modell (Kap. 2.3.2) sind.

Wie bereits erwähnt, kann bei der eingangs dargestellten Messung (Abb. 7-12) von einer Homogenität der Gasphase ausgegangen werden. Die Ursache für die Banden, die in den Differenzspektren mit negativer Intensität erscheinen, muß dementsprechend in den Reflexionsgraden R_P und/oder R_R verankert sein.

Die Differenzspektren wurden in dieser Arbeit durch Subtraktion zweier Spektren (Index 1 und 2) in der $\lg(1/R)$ - bzw. $(-\lg R)$ -Skala gebildet. Formell erfolgt dabei eine Division der relativen Reflexionsgrade:

$$\left(-\lg \frac{I'_{P2}}{I'_{R2}} \right) - \left(-\lg \frac{I'_{P1}}{I'_{R1}} \right) = \lg \frac{I'_{R2} \cdot I'_{P1}}{I'_{P2} \cdot I'_{R1}} = \lg \frac{R_{R2} \cdot R_{P1}}{R_{P2} \cdot R_{R1}} . \quad \text{Gl. 7-8}$$

Negative Werte resultieren für den Fall, daß der Quotient aus den relativen Reflexionsgraden in An- und Abwesenheit von Ethen kleiner als eins ist.

$$\lg \frac{R_{R2} \cdot R_{P1}}{R_{P2} \cdot R_{R1}} < 0 \quad \text{für} \quad \frac{R_{R2} \cdot R_{P1}}{R_{P2} \cdot R_{R1}} < 1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{R_{R2}}{R_{R1}} < \frac{R_{P2}}{R_{P1}} \quad \text{Gl. 7-9}$$

Für das in Abb. 7-12 gezeigte Differenzspektrum (P: Ag / α -Al₂O₃, R: KBr) würde dies bedeuten, daß sich in dem betreffenden Wellenzahlenbereich in Anwesenheit von Ethen (Index 2) mindestens der Reflexionsgrad an der Referenz (R_{R2}) verkleinert hat.

Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt eine nähere Betrachtung der gemessenen Signalintensitäten. Dazu sind in Abb. 7-14 die zur Abb. 7-12 (P: Ag / α -Al₂O₃, R: KBr) gehörenden Hintergrundspektren dargestellt.

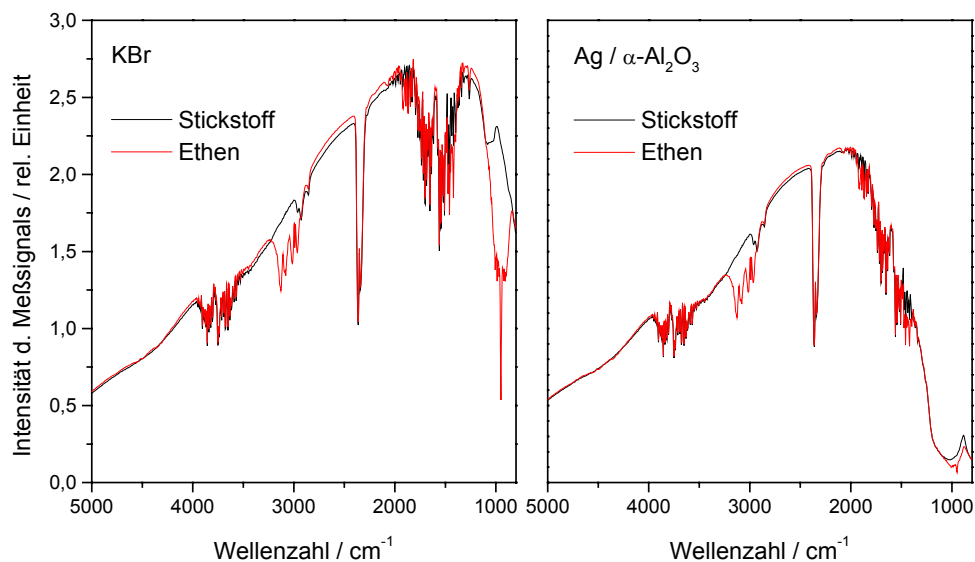


Abb. 7-14 Hintergrundspektren von Ag / α -Al₂O₃ (rechts) und KBr (links) unter Ethen / N₂ ($\varphi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = 15 %) und unter N₂ bei 30 °C, Vorbehandlung : 250 °C, a) O₂ (φ = 10 %), b) H₂ (φ = 10 %), c) N₂-Spülung.

Erwartungsgemäß sinkt die Intensität des Meßsignals in den Bereichen, in denen eine IR-Absorption durch Ethen stattfindet. Während die Intensitätsabnahmen um die 3000 cm⁻¹ sowohl an Ag / α -Al₂O₃ als auch an KBr annähernd gleich

erscheinen, zeigt sich im unteren Wellenzahlenbereich (s. ω (CH₂)-Bande des Ethens bei 949 cm⁻¹) ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Substanzen. Dementsprechend ist der absolute Betrag der Intensitätsabsenkung vom reflektierenden Pulvermaterial abhängig. Er ist um so kleiner, je intensiver die Absorptionsbande des Festkörpers ist. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind in Abb. 7-15 die Differenzen zwischen den in An- und Abwesenheit von Ethen gemessenen Signalintensitäten dargestellt.

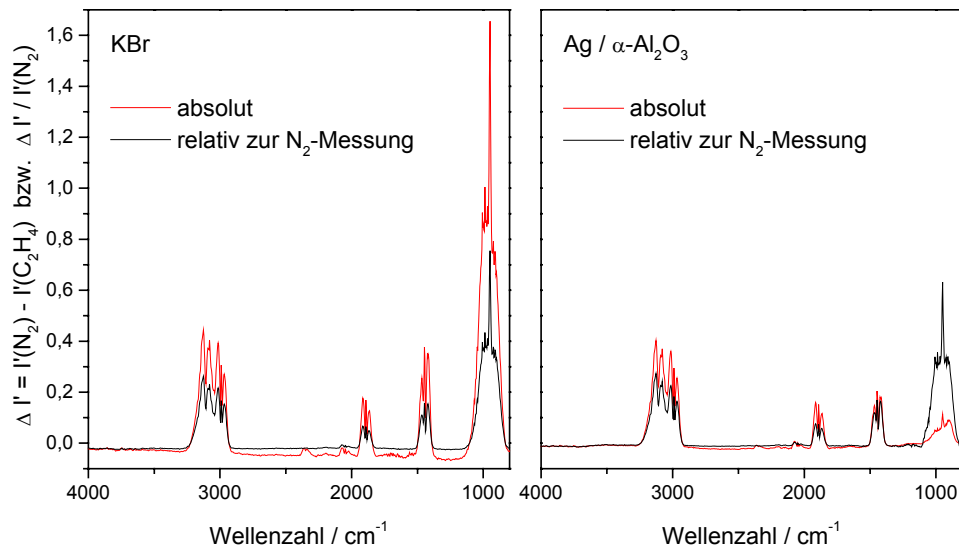


Abb. 7-15 Differenzen zwischen den Signalintensitäten der Hintergrundspektren von Ag / α -Al₂O₃ (rechts) sowie KBr (links) jeweils unter Ethen / N₂ ($\varphi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = 15 %) sowie unter N₂ bei 30 °C; Vorbehandlung : 250 °C, a) O₂ (φ = 10 %), b) H₂ (φ = 10 %), c) N₂-Spülung.

Hierbei zeigt sich im Prinzip das Gasphasenspektrum von Ethen, wobei die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden zum Teil nicht übereinstimmen (s. Abb. 7-15, Ag / α -Al₂O₃ bei $\tilde{\nu} < 1200$ cm⁻¹).

Bezieht man die Differenzen der Signalintensitäten (Abb. 7-15, rote Kurven) auf die N₂-Messung, so könnte der Eindruck entstehen, daß zwischen den Messungen an Ag / α -Al₂O₃ und KBr (Abb. 7-15, schwarze Kurven) relativ gesehen kein

Unterschied besteht. Dies ist aber nicht der Fall. Der Unterschied wird durch Subtraktion der relativen Differenzen deutlich. Das Ergebnis ist in Abb. 7-16 dargestellt.

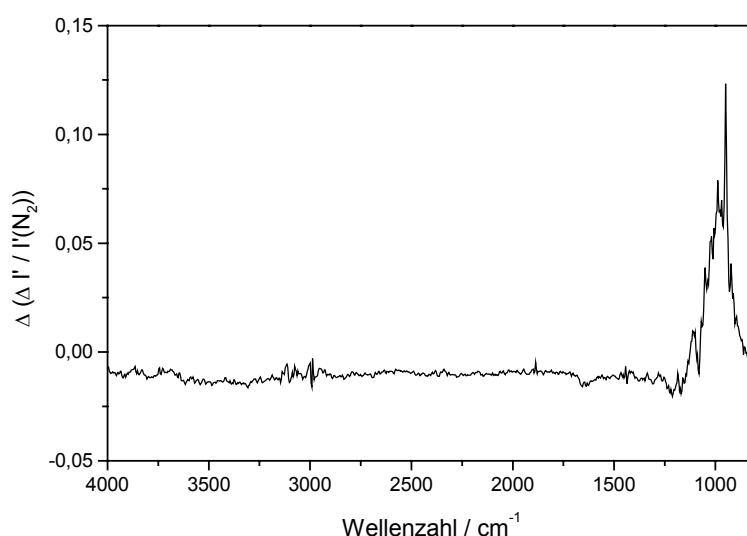


Abb. 7-16 Unterschied zwischen den in Abb. 7-15 schwarz dargestellten, relativen Differenzen.

Ein Unterschied in den relativen Intensitätsdifferenzen der Meßsignale ist in diesem Beispiel nur in dem Wellenzahlenbereich zu beobachten, in dem sich die Absorptionsbanden des Ethens mit denen des Katalysators überlagern. Im restlichen Wellenzahlenbereich führt die Subtraktion in der $\lg(1/R)$ -Skala zu einer Eliminierung der Ethenbanden. Dies bedeutet, daß die Gasphase oberhalb der Schüttung für diesen Effekt nicht verantwortlich sein kann und bekräftigt die zu Gl. 7-7 getroffenen Annahmen. Somit muß das Gas, das sich im Zwischenkornvolumen der Schüttung befindet, den Reflexionsvorgang beeinflussen. Der Einfluß ist an dem schwächer absorbierenden Festkörper stärker ausgeprägt. Auf diesen Beobachtungen basierend wird im nächsten Abschnitt ein Modell vorgestellt.

7.3.4 Modell zum Gasphaseneinfluß auf den Reflexionsgrad

An dieser Stelle wird ein neues Modell vorgestellt, das den Einfluß der Gasphase auf den Reflexionsgrad mathematisch beschreibt. Als Grundlage dient die Kubelka-Munk-Theorie (Kap. 2.3.2), bei der zur Beschreibung der Absorptions- und Streuvorgänge ein vereinfachtes Festkörpermodell verwendet wird, das einen schichtenförmigen Aufbau beinhaltet. Im Unterschied dazu, wird mit dem neuen Modell zusätzlich die Gasphase im Zwischenkornvolumen berücksichtigt. Dabei wird ebenfalls die Vereinfachung getroffen, daß die Festkörperschüttung aus infinitesimal dünnen Schichten aufgebaut ist.

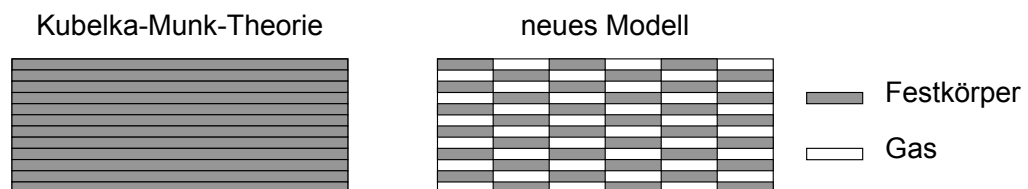


Abb. 7-17 Schichten-Modelle zur vereinfachten Beschreibung von Festkörperschüttungen.

Alle Schichten sollen die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Mit dieser Annahme besitzt jede Schicht ein gleich großes Leeraum- bzw. Gasvolumen (V_g). Dadurch läßt sich der relative Gas- und Festkörperanteil über die Definition der Porosität (v) wiedergeben:

$$v = \frac{V_g}{V_g + V_s} \quad \text{und} \quad 1 - v = \frac{V_s}{V_g + V_s} . \quad \text{Gl. 7-10}$$

Als nächstes wird eine einzelne Schicht betrachtet, deren Dicke infinitesimal klein ist. Auf diese trifft die Strahlung von der nächst höher sowie tiefer gelegenen Schicht (\vec{i} und \vec{j}). Die Strahlungsflüsse werden nur eindimensional entlang der

Oberflächennormalen der Schicht betrachtet, d. h. die Vektoren \vec{i} und \vec{j} weisen dabei entgegengesetzte Richtungen auf. Bei der Transmission durch die Schicht kann sowohl der Festkörper als auch das Gas zur Abschwächung der Strahlungsintensitäten (i und j) beitragen. Zusätzlich wird ein Teil der Strahlung am Festkörper gestreut. Ein Schema der einzelnen Vorgänge, die an der Schicht stattfinden, ist in Abb. 7-18 dargestellt.

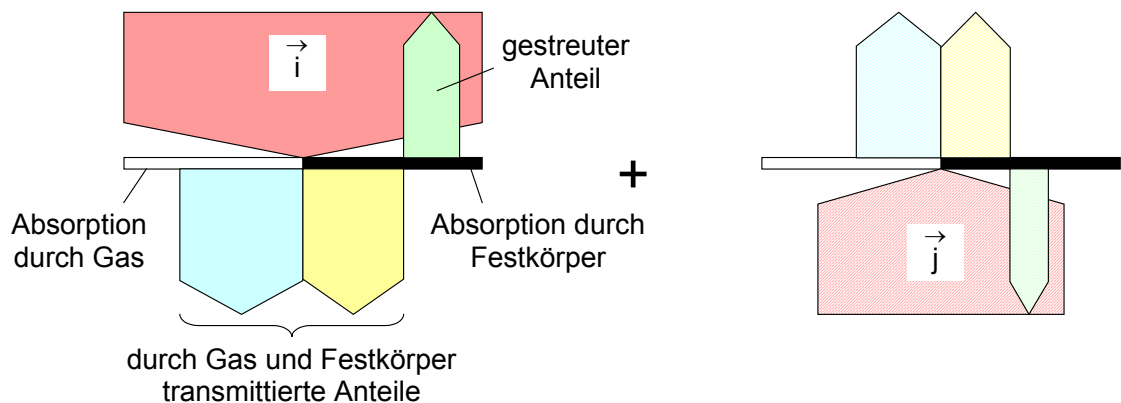


Abb. 7-18 Schema zur Transmission und Streuung an einer infinitesimal dünnen Schicht, die aus einem Gas- und Festkörperteil aufgebaut ist. Die Intensitäten der aus der nächst höheren sowie tiefer gelegenen Schicht austretenden Strahlung werden durch Transmissions- und Streuprozesse geändert.

Für die Übertragung in ein mathematisches Modell werden zunächst die Änderungen der Strahlungsintensitäten i und j separat betrachtet. Als Annahme soll gelten, daß die differentielle Intensitätsänderung bzgl. jedes einzelnen Absorptions- bzw. Streuvorgangs proportional zur Intensität des betreffenden, "ursächlichen" Strahlungsflusses ist. Weiterhin werden die am Festkörper und Gas stattfindenden Teilprozesse über die Porosität (s. Gl. 7-10) unterschiedlich gewichtet. Basierend auf diesen Überlegungen resultieren zwei miteinander gekoppelte Differentialgleichungen:

$$-di = -(1-v) \cdot (S + K_s) \cdot i \cdot dx_s + (1-v) \cdot S \cdot j \cdot dx_s - v \cdot K_g \cdot i \cdot dx_s \quad \text{Gl. 7-11}$$

$$dj = \underbrace{-(1-v) \cdot (S + K_s) \cdot j \cdot dx_s + (1-v) \cdot S \cdot i \cdot dx_s}_{\text{Abschwächung und Streuung am Festkörper}} - \underbrace{v \cdot K_g \cdot j \cdot dx_s}_{\text{Abschwächung durch das Gas}} \quad \text{Gl. 7-12}$$

Die Vorzeichen der Differentiale di und dj ergeben sich durch die Festlegung der Richtung der Ortskoordinate. Diese wurde so gewählt, daß sie parallel zum Strahlungsfluß \vec{j} liegt. In entgegengesetzter Richtung verläuft der Strahlenfluß \vec{i} , so daß die differentielle Änderung seines Intensitätsbetrags in Gl. 7-11 mit einem negativen Vorzeichen versehen ist. Die Größen K_s und K_g sind die Absorptionsmoduln des Festkörpers und Gases.

Das Gleichungssystem stellt im Prinzip ein Hybrid aus der Kubelka-Munk-Gleichung und dem Lambert-Beer'schen-Gesetz dar. Für $v = 0$ resultieren die beiden miteinander gekoppelten Differentialgleichungen, auf denen die Herleitung der Kubelka-Munk-Gleichung basiert. Ist nur noch Gas zugegen ($v = 1$), so ergeben sich zwei voneinander unabhängige Differentialgleichungen, die jeweils dem Ansatz zur Herleitung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes entsprechen.

Der analytische Lösungsweg für ein solches Gleichungssystem ist prinzipiell in Kap. 2.3.2 bereits beschrieben. Um die Analogie zu verdeutlichen, werden Gl. 7-11 und Gl. 7-12 umgestellt und der Term $(1-v)$ ausgeklammert:

$$-di = (1-v) \cdot \left[-\left(S + K_s + \frac{v}{1-v} \cdot K_g \right) \cdot i \cdot dx_s + S \cdot j \cdot dx_s \right] \quad \text{Gl. 7-13}$$

$$dj = (1-v) \cdot \left[-\left(S + K_s + \frac{v}{1-v} \cdot K_g \right) \cdot j \cdot dx_s + S \cdot i \cdot dx_s \right] \quad \text{Gl. 7-14}$$

Dabei kann die Teilsumme, welche die Absorptionsmoduln K_s und K_g enthält, als ein Gesamtabsorptionsmodul (K_{sg}) interpretiert werden:

$$K_{sg} = K_s + \frac{v}{1-v} \cdot K_g \quad \text{für } 0 \leq v < 1. \quad \text{Gl. 7-15}$$

In den Grenzen $\left(\frac{j}{i}\right)_{x=0} = R'$ und $\left(\frac{j}{i}\right)_{x=X} = R$ lautet die Lösung:

$$\ln \left(\frac{(R-a-\sqrt{a^2-1}) \cdot (R'-a+\sqrt{a^2-1})}{(R'-a-\sqrt{a^2-1}) \cdot (R-a+\sqrt{a^2-1})} \right) = 2 \cdot (1-v) \cdot S \cdot X \cdot \sqrt{a^2-1} \quad \text{Gl. 7-16}$$

mit

$$a = 1 + \frac{K_s + \frac{v}{1-v} \cdot K_g}{S} = 1 + \frac{K_{sg}}{S}. \quad \text{Gl. 7-17}$$

Bei der Grenzwertbetrachtung einer unendlich dicken Schicht ergibt sich für den Reflexionsgrad ein zur Kubelka-Munk-Gleichung äquivalenter Ausdruck. Lediglich der Absorptionsmodul K ist gegen K_{sg} ausgetauscht, wobei letzterer den Absorptionsbeitrag des Gases im Zwischenkornvolumen berücksichtigt.

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K_{sg}}{S} - \sqrt{\frac{K_{sg}}{S} \left(2 + \frac{K_{sg}}{S} \right)} \quad \text{Gl. 7-18}$$

Auf dieser Modellgrundlage ergeben sich folgende Zusammenhänge: In Anwesenheit eines IR-aktiven Gases ändert sich der Reflexionsgrad. Die relative Änderung ist um so höher, je kleiner der Absorptionsmodul des Festkörpers und je

größer der Absorptionsmodul der Gasphase ist. Dieses wird in Abb. 7-19 noch einmal verdeutlicht.

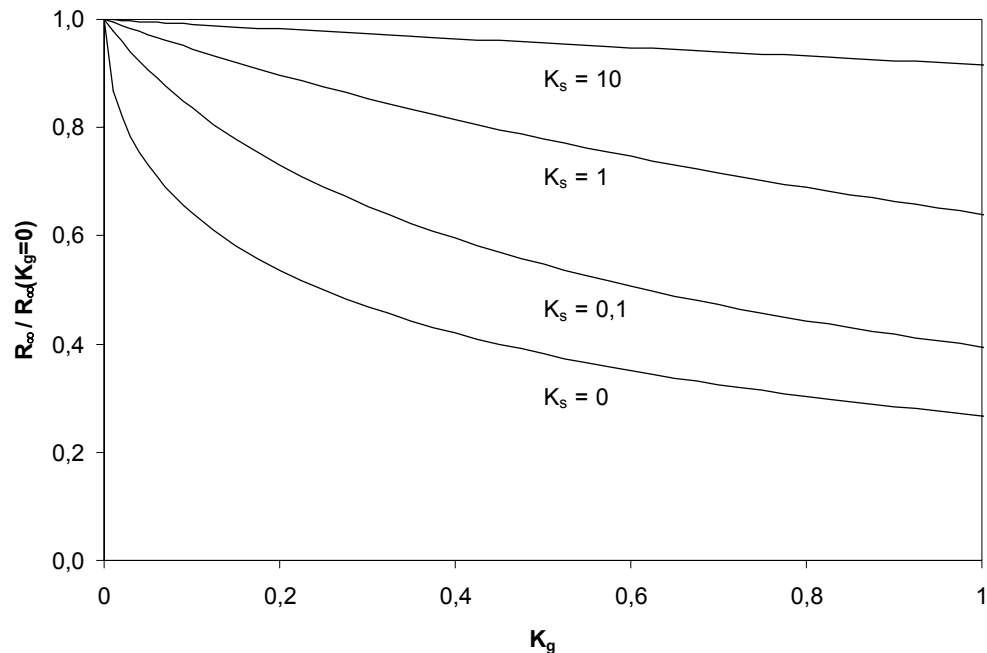


Abb. 7-19 Verhältnis zwischen den Reflexionsgraden bei An- und Abwesenheit eines Gases ($R_\infty / R_\infty(K_g=0)$) in Abhängigkeit des Absorptionsmoduls der Gasphase (K_g) für unterschiedliche Absorptionsmoduln des Festkörpers (K_s) (R_∞ nach Gl. 7-18 mit $\nu = 0,5$); (K_s und K_g in cm^{-1}).

Anschaulich ausgedrückt ist also die Eindringtiefe der IR-Strahlung in das „transparentere“ Pulvermaterial und damit der Absorptionsbeitrag durch das Gas im Zwischenkornvolumen größer. Dieses macht sich entsprechend bei einer Zweistrahntechnik bemerkbar, wenn sich die Absorptionsmoduln der Probe und Referenz unterscheiden und gleichzeitig IR-aktive Gaskomponenten zugegen sind. Es kommt zu unterschiedlich großen Absorptionsbeiträgen des Gases und führt zu den eingangs beschriebenen „negativen“ Banden.

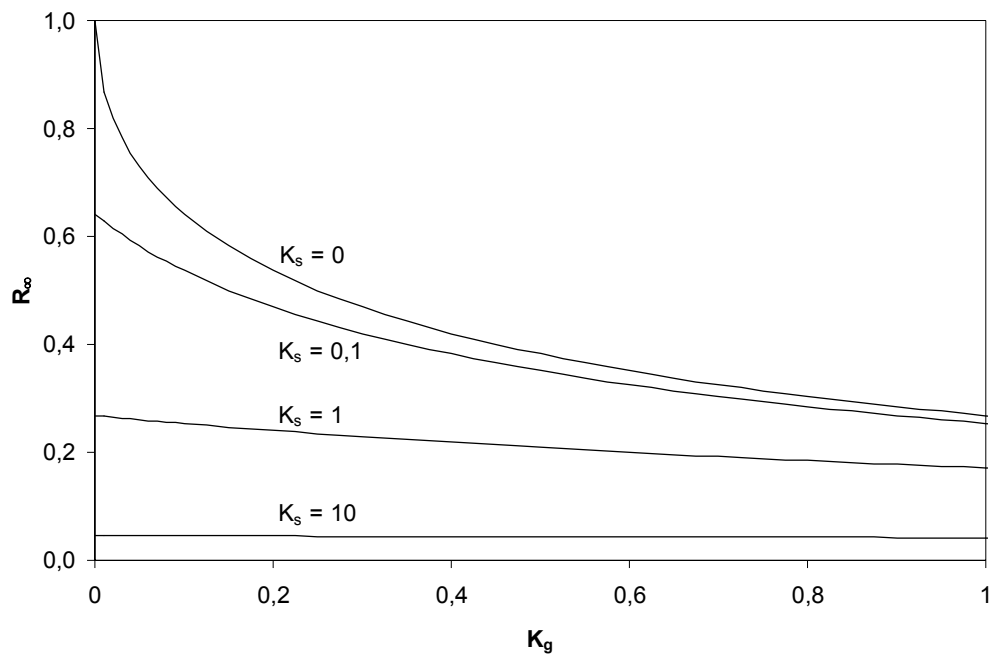


Abb. 7-20 Reflexionsgrad (R_∞) in Abhängigkeit des Absorptionsmoduls der Gasphase (K_g) für unterschiedliche Absorptionsmoduln des Festkörpers (K_s) nach Gl. 7-18 ($\nu = 0,5$); (K_s und K_g in cm^{-1}).

Eine nachträgliche Subtraktion von Gasphasenbanden, die bei Reflexionsmessungen nach dem Einstrahlprinzip oder Transmissionsmessungen durchaus ausgeführt wird, kann somit zu verfälschten Ergebnissen führen. Hierbei müßten in Abhängigkeit von der Wellenzahl jeweils der Absorptionsmodul des Festkörpers sowie dessen Einfluß auf die Intensitäten der Gasbanden genau bekannt sein.

7.3.5 Einfluß des Reflexionsgrads auf Gasphasenspektren

In Kap. 3.3.2 wurde erläutert, wie mit Hilfe des DRIFTS-Zubehörs ein Spektrum der Gasphase ermittelt werden kann. Die in Kap. 7.3.4 beobachtete Veränderung des Reflexionsgrads in Anwesenheit eines IR-aktiven Gases sollte sich auch in

diesem Fall in den Intensitäten der Gasbanden widerspiegeln. Aus diesem Grund wurden Gasphasenspektren zur experimentellen Überprüfung des im vorhergehenden Kapitel aufgestellten Modells herangezogen.

Zur Isolation eines Gasphasenspektrums wurde das Spektrum einer Referenzsubstanz (R) in Anwesenheit der betreffenden Gasphase (G) ermittelt. Als Hintergrund diente die Referenzmessung unter Stickstoff. Ausgehend von Gl. 7-5 bzw. Gl. 7-6 beinhaltet das Verhältnis der gemessenen Intensitäten folgende Teilabsorptionsbeiträge:

$$\frac{I'_G}{I'_{N_2}} = \frac{I^* \cdot (T_F^2 \cdot T_{B/G}^2 \cdot T_G^2) \cdot (R_G \cdot f_Z)}{I^* \cdot (T_F^2 \cdot T_{B/N_2}^2 \cdot T_{N_2}^2) \cdot (R_{N_2} \cdot f_Z)} \quad \text{Gl. 7-19}$$

Aufgrund der IR-Inaktivität des Stickstoffs ist der Transmissionsgrad T_{N_2} gleich eins. Geht man davon aus, daß die Absorptionsbeiträge durch Adsorption an den Fenstern verschwindend gering sind, so können T_{B/N_2} und $T_{B/G}$ ebenfalls gleich eins gesetzt werden. Unter diesen Voraussetzungen resultiert:

$$\frac{I'_G}{I'_{N_2}} = T_G^2 \cdot \frac{R_G}{R_{N_2}} \quad \text{Gl. 7-20}$$

Ein mittels DRIFTS gewonnenes Gasphasenspektrum stellt nach Gl. 7-20 eine Überlagerung zweier Sachverhalte dar. Neben dem Absorptionsbeitrag außerhalb der Schüttung spielt zusätzlich das relative Verhältnis zwischen den Reflexionsgraden in An- und Abwesenheit des IR-aktiven Gases eine Rolle.

Zur quantitativen Einordnung bzw. Abschätzung werden die Absorptionsbeiträge des Gases außer- und innerhalb der Pulverschüttung zunächst separat betrachtet und anschließend zusammengefaßt.

7.3.5.1 Transmission durch die Gasphase außerhalb der Probenschüttung

Durch das (die) verwendete(n) Spiegelsystem(e) (s. Kap. 3.3.1.3) wird die in die DRIFTS-Zelle eintretende Strahlung gebündelt. Auf dem Weg zur Probenoberfläche entspricht das von der IR-Strahlung erfaßte Volumen dem eines einseitig schräg angeschnittenen Kegelstumpfs.

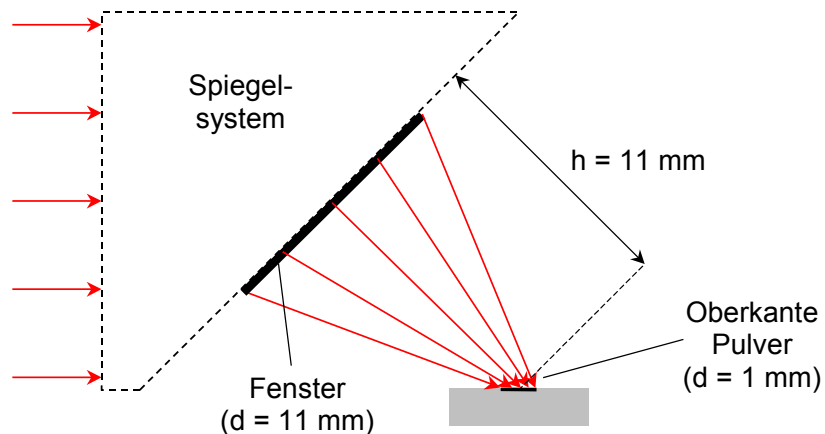


Abb. 7-21 Vereinfachte Skizze zur Bündelung der in die DRIFTS-Zelle eintretenden Strahlung. Diese wird über ein Spiegelsystem umgelenkt und auf die Probenoberfläche fokussiert.

Das Volumen des schräg angeschnittenen Kegelstumpfs (42°) ist bei den in Abb. 7-21 angegebenen Abmessungen annähernd gleich dem eines Kegelstumpfs gleicher Höhe ($382,7$ gegenüber $383,0 \text{ mm}^3$). Der relative Unterschied ist kleiner als $0,1 \%$, so daß im Folgenden zur Vereinfachung ein Kegelstumpf angenommen wird.

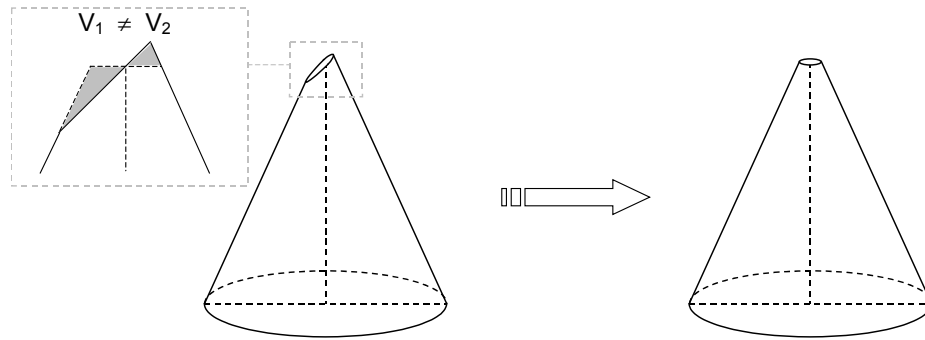


Abb. 7-22 Das Volumen des schräg angeschnitten Kegelstumpfs (42°) ist bei den in Abb. 7-21 angegebenen Abmessungen annähernd gleich dem eines Kegelstumpfs gleicher Höhe ($382,7$ gegenüber $383,0 \text{ mm}^3$, relativer Unterschied ist kleiner als $0,1 \%$).

Neben der Strahlungsabsorption durch IR-aktive Komponenten führt bereits die Fokussierung zu einer Änderung der Strahlungsintensität. Dieses ist zu berücksichtigen, wenn man den Absorptionsbeitrag der Gasphase oberhalb der Pulverschüttung über einen zum Lambert-Beer'schen-Gesetz äquivalenten Ausdruck quantifizieren möchte. Inwieweit sich die von einer parallelen Strahlung abweichende Geometrie auf die Intensität auswirkt, soll im Folgenden gezeigt werden. Dabei soll die Ortskoordinate (x) zentrisch zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung liegen, d. h. in derselben Richtung, wie die Höhe des umhüllenden „Kegelstumpfs“.

Die Strahlungsleistung der von der IR-Quelle emittierten Strahlung wird als konstant betrachtet, ebenso wie deren Anteil nach dem Passieren des Eintrittsfensters der DRIFTS-Zelle. Die Strahlungsintensität (i) ist dabei gleich dem Quotienten aus der Strahlungsleistung (P) und der durchstrahlten Fläche (A).

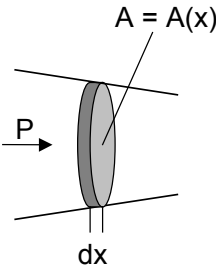
$$i = \frac{P}{A}$$

Gl. 7-21

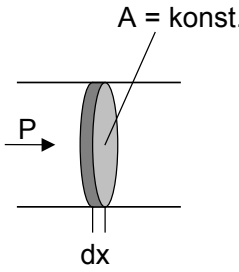
In Anwesenheit IR-aktiver Komponenten sind alle drei Größen (i, P, A) ortsabhängig. Bildet man unter Anwendung der Quotientenregel die erste Ableitung nach dem Ort (x), so erhält man:

$$\frac{di}{dx} = \frac{A \cdot \frac{dP}{dx} - P \cdot \frac{dA}{dx}}{A^2} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dP}{dx} - \frac{P}{A^2} \cdot \frac{dA}{dx} \quad \text{Gl. 7-22}$$

Hierbei deutet sich bereits der Unterschied zwischen den Herleitungen für ein paralleles und ein fokussiertes Strahlenbündel an.



$$\frac{di}{dx} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dP}{dx} - \frac{P}{A^2} \cdot \frac{dA}{dx}$$



$$\frac{di}{dx} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dP}{dx}$$

Abb. 7-23 Ableitung der Intensität nach dem Ort bei einem fokussierten und einem parallelem Strahlenbündel.

Als nächstes werden die beiden Differentialquotienten auf der rechten Seite in Gl. 7-22 einzeln betrachtet.

Der Differentialquotient dP/dx beinhaltet die Abschwächung der Leistung infolge der Wechselwirkung der Strahlung mit den IR-aktiven Molekülen. Betrachtet man ein durchstrahltes Volumenelement (dV), so wäre die Leistungsänderung (dP) proportional zu der darin befindlichen Teilchenzahl bzw. Stoffmenge der betreffenden Komponente:

$$dP = -P \cdot \varepsilon^* \cdot dn \quad \text{mit} \quad \varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{A} \quad \text{Gl. 7-23}$$

Bei einer homogenen Gasphase lassen sich Stoffmenge und Volumen über die Konzentration (c) ineinander umrechnen:

$$dn = c \cdot dV = c \cdot A \cdot dx \quad . \quad \text{Gl. 7-24}$$

Durch Einsetzen von Gl. 7-24 in Gl. 7-23 erfolgt eine Transformation auf die Ortskoordinate.

$$dP = -P \cdot \varepsilon \cdot c \cdot A \cdot dx \quad \text{Gl. 7-25}$$

Im Gegensatz zum Fall einer parallelen Strahlung ($A(x) = A = \text{konst.}$) verändert sich durch das Fokussieren der Radius des Strahlenbündels und damit der Strahlungsquerschnitt über die Schichtdicke hinweg.

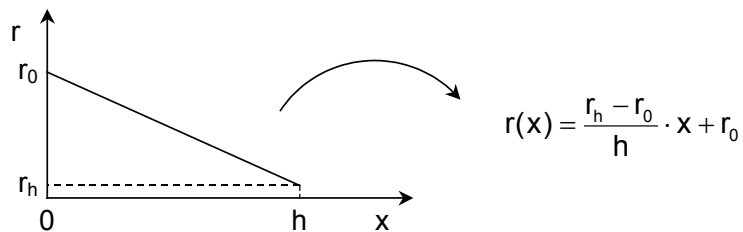


Abb. 7-24 Radius eines kegelstumpfförmigen Strahlenbündels als Funktion der Schichtdicke.

Deren Abhängigkeit voneinander lautet für einen Kegelstumpf wie folgt:

$$A(x) = \pi \cdot (r(x))^2 = \pi \cdot \left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right)^2 \quad . \quad \text{Gl. 7-26}$$

Der zweite Differentialquotient (dA/dx) in Gl. 7-22 entspricht somit:

$$\frac{dA}{dx} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{r_h - r_0}{h} \cdot \left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right) . \quad \text{Gl. 7-27}$$

Die Kombination von Gl. 7-25 bis Gl. 7-27 mit Gl. 7-22 liefert:

$$\frac{di}{dx} = -\frac{P}{A} \cdot \varepsilon^* \cdot c \cdot \pi \cdot \left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right)^2 - \frac{P}{A} \cdot 2 \cdot \frac{r_h - r_0}{h} \cdot \frac{1}{\left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right)} . \quad \text{Gl. 7-28}$$

bzw. nach Anwendung von Gl. 7-21 sowie anschließender Trennung der Variablen:

$$-\frac{di}{i} = \varepsilon^* \cdot c \cdot \pi \cdot \left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right)^2 \cdot dx + 2 \cdot \frac{r_h - r_0}{h} \cdot \frac{dx}{\left(\frac{r_h - r_0}{h} \cdot x + r_0 \right)} . \quad \text{Gl. 7-29}$$

Über die Integration von Gl. 7-29 in den Grenzen $i(x=0) = I_0$ und $i(x=h) = I_h$ ergibt sich dann die Ortsabhängigkeit der Intensität.

$$-\ln \frac{I_h}{I_0} = \varepsilon^* \cdot c \cdot \pi \cdot \frac{h}{3} \cdot (r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2) + 2 \cdot \ln \frac{r_h}{r_0} \quad \text{Gl. 7-30}$$

$$\frac{I_h}{I_0} = \left(\frac{r_0}{r_h} \right)^2 \cdot \exp \left[-\varepsilon^* \cdot c \cdot \pi \cdot \frac{h}{3} \cdot (r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2) \right] \quad \text{Gl. 7-31}$$

Um die Analogie zum Lambert-Beer'schen-Gesetz aufzuzeigen, wird der Exponent in Gl. 7-31 mit $A_F A_F^{-1}$ bzw. $\pi r_F^2 (\pi r_F^2)^{-1} = 1$ erweitert. Dadurch ergibt sich:

$$\frac{I_h}{I_0} = \left(\frac{r_0}{r_h} \right)^2 \cdot \exp(-\varepsilon' \cdot c \cdot h_{aq}) \quad \text{Gl. 7-32}$$

mit:

$$\varepsilon' = \varepsilon \cdot \pi \cdot r_F^2 \quad \text{Gl. 7-33}$$

und

$$h_{aq} = h \cdot \frac{(r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2)}{3 \cdot r_F^2} \quad \text{Gl. 7-34}$$

Gewöhnlich wird bei der Herleitung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes ein paralleles Strahlenbündel vorausgesetzt. Dies stellt einen Grenzfall der Gl. 7-32 dar, in dem r_0 gleich r_h ist.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde der Absorptionsbeitrag des Gasphasenanteils, der sich außerhalb der Pulverschüttung befindet, durch den Transmissionsgrad T_G berücksichtigt (s. Gl. 7-20). Er entspricht hier dem Quotienten aus den Strahlungsflüssen an der Probenoberkante und der Innenseite des Zellenfensters:

$$T_G = \frac{P_h}{P_0} \quad \text{Gl. 7-35}$$

bzw. nach Anwendung von Gl. 7-21:

$$T_G = \frac{I_h \cdot A_h}{I_0 \cdot A_0} = \frac{I_h}{I_0} \cdot \left(\frac{r_h}{r_0} \right)^2 . \quad \text{Gl. 7-36}$$

Die bekanntere Definition des Transmissionsgrads als Quotient aus den Intensitäten I und I_0 gilt ebenso nur für den Fall, daß ein paralleles Strahlenbündel vorliegt.

Durch Einsetzen von Gl. 7-32 in Gl. 7-36 erhält man:

$$T_G = \exp(-\varepsilon' \cdot c \cdot h_{aq}) \quad \text{mit} \quad h_{aq} = h \cdot \frac{(r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2)}{3 \cdot r_F^2} . \quad \text{Gl. 7-37}$$

Bisher bezogen sich die Überlegungen lediglich auf den Strahlengang zwischen dem Eintrittsfenster und der Oberkante der Pulverschüttung. Die geometrischen Abmessungen des ein- und austretenden Strahlenbündels sind aber aufgrund der Symmetrie der DRIFTS-Anordnung identisch (s. Kap. 3.3). Der einzige Unterschied ist die Ausbreitungsrichtung der Strahlung, so daß für den:

eintretenden Strahl	$r_0 = r_F$ und $r_h = r_P$	sowie für den
austretenden Strahl	$r_0 = r_P$ und $r_h = r_F$	gilt.

In dem Volumenelement zwischen Probe und Austrittsfenster ergibt sich somit der Transmissionsgrad T_G ebenfalls nach Gl. 7-37.

Verglichen mit dem Extinktionswert bei einem parallelen Strahlenbündel ist der bei einem kegelstumpfförmigen niedriger:

$$E = -\lg T_G = \lg(e) \cdot \varepsilon' \cdot c \cdot h_{aq} = \varepsilon \cdot c \cdot h_{aq} . \quad \text{Gl. 7-38}$$

Der Absenkungsfaktor entspricht bei gleicher Schichtdicke (hier h) dem Quotienten aus dem mittleren und größten Querschnitt bzw. dem Verhältnis zwischen dem Volumen eines Kegelstumpfs und dem eines Zylinders mit gleicher Grundfläche:

$$\frac{E(r_0 \neq r_h)}{E(r_0 = r_h)} = \frac{h_{\text{äq}}}{h} = \frac{(r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2)}{3 \cdot r_0^2} \quad \text{mit } (r_0 \geq r_h). \quad \text{Gl. 7-39}$$

Aus der Fokussierung innerhalb der DRIFTS-Zelle resultieren also niedrigere Extinktionswerte. Im Lambert-Beer'schen-Gesetz, das eine parallele Strahlung voraussetzt, käme dieses einer „scheinbaren“ Abnahme der Schichtdicke gleich. Aus diesem Grund wurde die äquivalente Schichtdicke ($h_{\text{äq}}$) eingeführt, so daß trotz Fokussierung das Lambert-Beer'sche-Gesetz in seiner bekannten Form verwendet werden kann:

$$E = -\lg T_G = \varepsilon \cdot c \cdot h_{\text{äq}} \quad \text{mit } h_{\text{äq}} = \frac{(r_0^2 + r_0 \cdot r_h + r_h^2)}{3 \cdot r_0^2} \cdot h \quad \text{und } (r_0 \geq r_h). \quad \text{Gl. 7-40}$$

7.3.5.2 Absorptionsbeitrag innerhalb der Probenschüttung

Zur Beschreibung der Änderung des Reflexionsgrads durch das Gas im Zwischenkornvolumen wird das in Kap. 7.3.4 vorgestellte Modell herangezogen. Demnach wäre der Reflexionsgrad in Anwesenheit eines IR-aktiven Gases:

$$R_G = 1 + \frac{K_{\text{sg}}}{S} - \sqrt{\frac{K_{\text{sg}}}{S} \left(2 + \frac{K_{\text{sg}}}{S} \right)}. \quad \text{Gl. 7-41}$$

Unter dem IR-inaktivem Stickstoff, dessen Absorptionsmodul gleich null ist, geht Gl. 7-41 in die Kubelka-Munk-Gleichung über.

$$R_{N_2} = 1 + \frac{K_s}{S} - \sqrt{\frac{K_s}{S} \left(2 + \frac{K_s}{S} \right)} \quad \text{Gl. 7-42}$$

7.3.5.3 Überlagerung der Absorptionsbeiträge im Gasphasenspektrum

Das Zusammenspiel der beiden Absorptionsbeiträge, die durch die Gasanteile außer- und innerhalb des Zwischenkornvolumens bedingt sind, ist bereits durch Gl. 7-20 gegeben. Deren logarithmierte Form lautet:

$$-\lg \frac{I'_G}{I'_{N_2}} = -2 \cdot \lg T_G - \lg \frac{R_G}{R_{N_2}} \equiv E^* . \quad \text{Gl. 7-43}$$

Durch die Bildung des negativen, dekadischen Logarithmus erfolgt die Umwandlung auf eine $\lg(1/R)$ - bzw. Extinktionsskala. Die linke Seite der Gl. 7-43 kann als eine Art Gesamtextinktion (E^*) aufgefaßt werden, die sich aus der Summe der „normalen“ Extinktion (E) und einem Reflexionsterm zusammensetzt.

$$E^* = 2 \cdot E - \lg \frac{R_G}{R_{N_2}} . \quad \text{Gl. 7-44}$$

Beide Terme sind von der Gaskonzentration (c_g) abhängig. Um dieses darzustellen, werden die auf Basis der Lambert-Beer- und Kubelka-Munk-

Beziehung gewonnenen Zusammenhänge herangezogen (s. Gl. 7-41, Gl. 7-42 und Gl. 7-43). Mit diesen Modellgrundlagen erhält man:

$$E^* = 2 \cdot \varepsilon_g \cdot c_g \cdot h_{aq} - \lg \left(\frac{1 + \frac{K_{sg}}{S} - \sqrt{\frac{K_{sg}}{S} \left(2 + \frac{K_{sg}}{S} \right)}}{1 + \frac{K_s}{S} - \sqrt{\frac{K_s}{S} \left(2 + \frac{K_s}{S} \right)}} \right) . \quad \text{Gl. 7-45}$$

Bei der diffusen Reflexion wird allgemein von der folgenden Definition des Absorptionsmoduls K ausgegangen [Kub-48]:

$$K = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c . \quad \text{Gl. 7-46}$$

Der Faktor zwei resultiert aus einer erhöhten effektiven Weglänge, die sich bei der diffusen Reflexion ergibt. Die Definition von K sollte damit sowohl für den Festkörper- als auch für den Gasanteil der Schüttung gelten. Setzt man diese für K_g in Gl. 7-15, so ergibt sich:

$$K_{sg} = K_s + \frac{v}{1-v} \cdot 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon_g \cdot c_g . \quad \text{Gl. 7-47}$$

Die sich nach Gl. 7-45 und Gl. 7-47 ergebende Abhängigkeit der Gesamtextinktion (E^*) von der Gaskonzentration lässt sich mit Hilfe von Abb. 7-25 diskutieren.

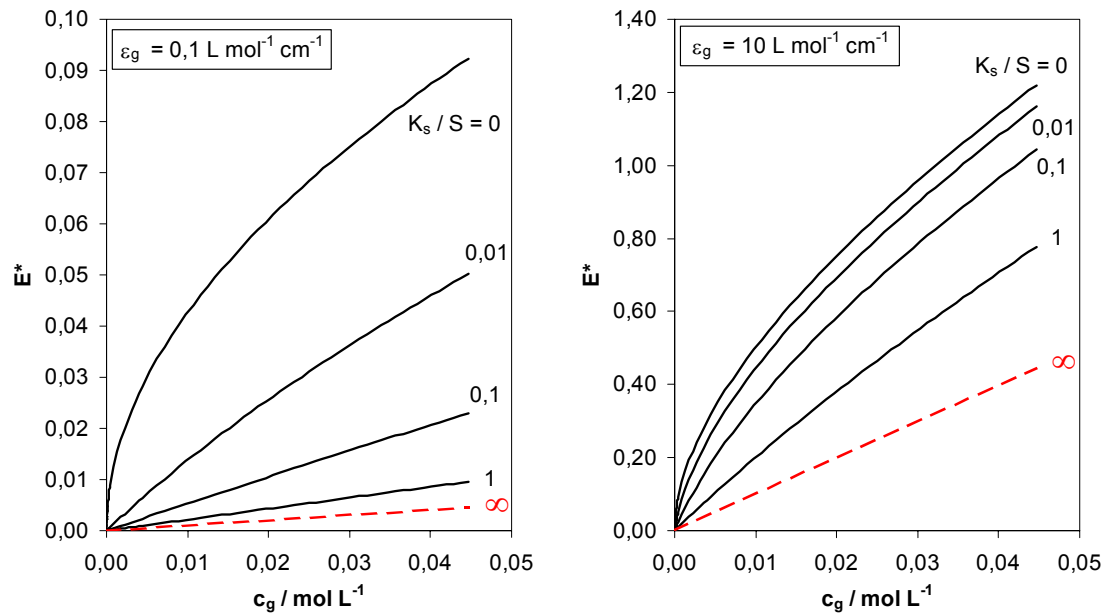


Abb. 7-25 Gesamtextinktion (E^*) in Abhängigkeit von der Gaskonzentration (c_g) bei unterschiedlichen K_s/S -Werten ($h_{\text{aq}} = 0,5 \text{ cm}$; $S = 1 \text{ cm}^{-1}$; $\nu = 0,5$).

Die rot gestrichelten Kurven stellen Grenzfälle für einen unendlich großen Absorptionsmodul des Festkörpers dar. Unabhängig von der Anwesenheit einer Gasphase würde die auf den Festkörper auftreffende Strahlung vollkommen absorbiert werden. Die Reflexionsgrade, sowohl in An- als auch in Abwesenheit einer IR-aktiven Gasphase (R_G und R_{N_2}), wären für diesen Fall zwar gleich null, der Grenzwert für das Verhältnis zwischen den beiden Reflexionsgraden strebt allerdings gegen eins.

$$\lim_{K_s \rightarrow \infty} \left(\frac{1 + \frac{K_{sg}}{S} - \sqrt{\frac{K_{sg}}{S} \left(2 + \frac{K_{sg}}{S} \right)}}{1 + \frac{K_s}{S} - \sqrt{\frac{K_s}{S} \left(2 + \frac{K_s}{S} \right)}} \right) = 1$$

Gl. 7-48

Für diesen hypothetischen Grenzfall ist die Gesamtextinktion (E^*) gleich dem Extinktionsbeitrag, der rein durch das außerhalb der Schüttung befindliche Gas verursacht wird.

$$\lim_{K_s \rightarrow \infty} E^* = 2 \cdot E$$

Gl. 7-49

Bei einem endlichen Absorptionsmodul des Festkörpers verändert sich in Anwesenheit einer IR-aktiven Gasphase der Reflexionsgrad ($R_G < R_{N2}$), so daß die Gesamtextinktion (E^*) größer als der „reine Lambert-Beer-Beitrag“ (E) ausfällt. Der Unterschied zwischen E^* und E wächst mit kleiner werdendem Absorptionsmodul des Festkörpers und ist für einen nichtabsorbierenden Festkörper am größten. Dies ist gleichbedeutend mit einer gesteigerten Eindringtiefe der Strahlung bzw. mit einem Anstieg des von der Strahlung erfaßten Volumenelements der Schüttung.

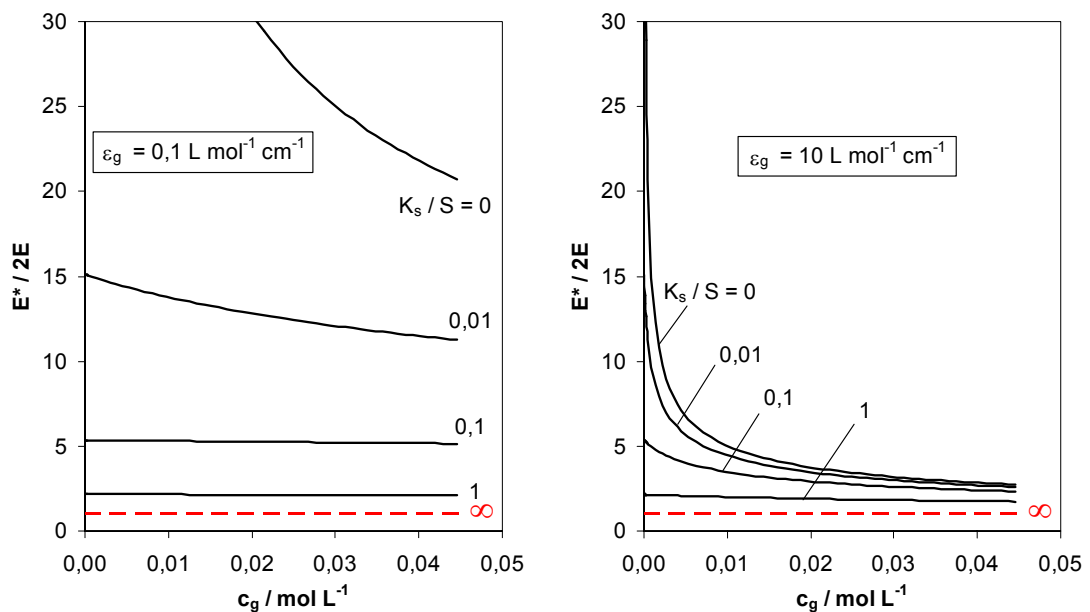


Abb. 7-26 Verhältnis zwischen der Gesamtextinktion (E^*) und der Extinktion durch die Gasphase außerhalb der Schüttung ($2E$) in Abhängigkeit von der Gaskonzentration (c_g) bei unterschiedlichen K_s/S -Werten ($h_{aq} = 0.5 \text{ cm}$; $S = 1 \text{ cm}^{-1}$; $\nu = 0.5$).

Der Absorptionscharakter der Gasphase ist für eine bestimmte Wellenlänge durch ihren Extinktionskoeffizienten (ε_g) gegeben. Steigt dieser an, so ergeben sich absolut gesehen zwar höhere Werte für E^* (Abb. 7-25), der relative Unterschied zwischen E^* und E fällt allerdings niedriger aus (Abb. 7-26).

Auch dieses läßt sich über eine Veränderung der Eindringtiefe der Strahlung erklären, die mit steigendem Extinktionskoeffizienten (des Gases) absinkt. Gleiches gilt für eine Zunahme der Gaskonzentration. Letztlich ist hier die entscheidende Größe der Absorptionsmodul der Gasphase, in dem sich das Produkt aus deren Extinktionskoeffizient und Konzentration wiederfindet.

7.3.5.4 Korrelation von Experiment und Modell

Die Modellgrundlagen, die in Gl. 7-45 münden, wurden experimentell überprüft. Dazu wurden DRIFT-Spektren von einem Kaliumbromid-Pulver (Uvasol, Fa. Merck) unter Ethen mit verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Hintergrundspektren wurden unter Stickstoff aufgenommen.

In das Modell gehen insgesamt fünf Parameter ein. Der Extinktionskoeffizient des Gases (ε_g), die Porosität der Schüttung (v) und die äquivalente Schichtdicke (h_{aq}) wurden vorab bestimmt. Auf die beiden verbleibenden Parameter (Absorptionsmodul des Festkörpers und Streumodul) wird in einer anschließenden Parameterschätzung näher eingegangen.

Extinktionskoeffizienten von Ethen:

Die Extinktionskoeffizienten von Ethen wurde mit Hilfe einer Gasmeßzelle bestimmt.

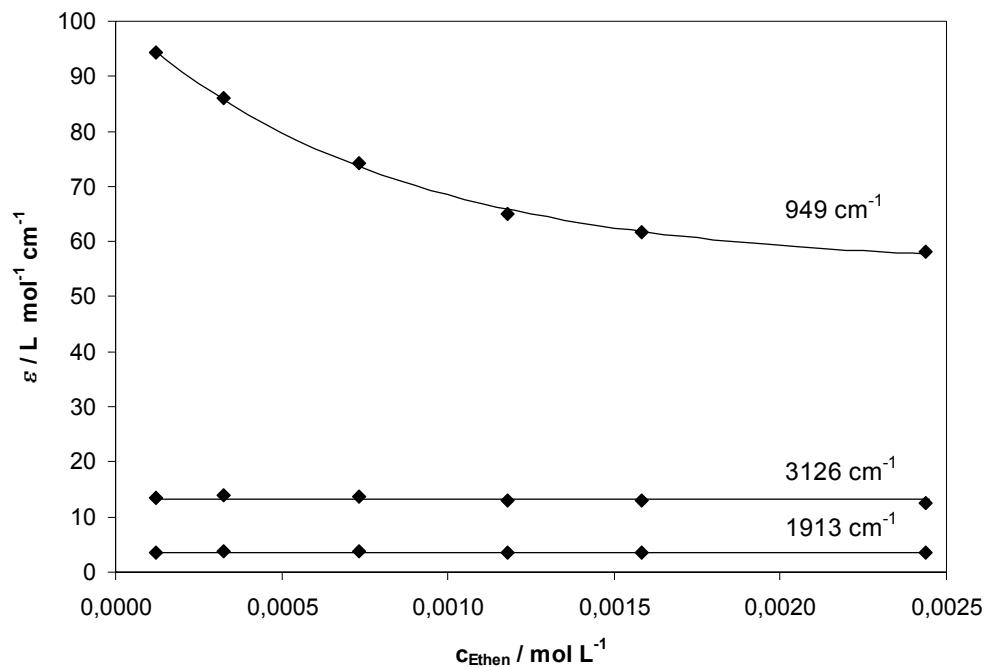


Abb. 7-27 Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Ethen in Abhängigkeit von der Konzentration bei unterschiedlichen Wellenzahlen. Die Messungen wurden in einer Gasmeßzelle (Küvettenlänge 14 cm) bei 50 °C und 1 bar durchgeführt. Als Referenz für die Hintergrundspektren diente Stickstoff.

Für die meisten der Ethenbanden ergab sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und Konzentration. Näherungsweise unabhängig von der Konzentration zeigten sich die Extinktionskoeffizienten bei 1913 und 3126 cm^{-1} . Deren Werte wurden mit $\epsilon(1919 \text{ cm}^{-1}) = 3,6 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon(3126 \text{ cm}^{-1}) = 12,8 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Diese beiden Banden sowie die intensivste Ethenbande bei 949 cm^{-1} wurden exemplarisch zur Überprüfung der Modellgrundlage ausgewählt. Die Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten für die Bande bei 949 cm^{-1} läßt sich durch eine Exponentialgleichung approximieren:

$$\epsilon(949 \text{ cm}^{-1}) / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 56 + 45 \cdot \exp[-1266 \cdot (c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}))]. \quad \text{Gl. 7-50}$$

Die Einführung der integralen Absorption führt zu einer verbesserten Situation bzgl. eines linearen Zusammenhangs in Abhängigkeit von der Konzentration. Eine Angabe eines Extinktionskoeffizienten, die für das Modell bzw. zur Berechnung des Absorptionsmoduls gefordert ist, kann dann allerdings nicht erfolgen.

Porosität des KBr-Pulvers:

Die Ermittlung der Porosität des Kaliumbromid-Pulvers erfolgte über eine Messung der Schüttdichte. Diese wurde volumetrisch mit $\rho_s = 1,55 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt.

$$v = 1 - \frac{\rho_s}{\rho} \quad \text{Gl. 7-51}$$

Die Dichte des Kaliumbromids beträgt $\rho = 2,75 \text{ g cm}^{-3}$ [Ald-92]. Somit ergibt sich nach Gl. 7-51 für die Porosität ein Wert von $v = 0,44$.

Äquivalente Schichtdicke ($h_{\text{äq}}$)

Die äquivalente Schichtdicke ($h_{\text{äq}}$) ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen der DRIFTS-Meßanordnung (s. Gl. 7-40). Diese betragen für die verwendete Meßzelle:

$h = 11,0 \text{ mm}$ (Abstand zwischen Fenster und Probe),

$r_F = 5,5 \text{ mm}$ (freier Fensterradius),

$r_P = 0,5 - 1,0 \text{ mm}$ (Radius des Strahlenbündels an der Probenoberkante).

Der Durchmesser des IR-Strahlenbündels an der Oberkante der Probe beträgt laut Hersteller ein bis zwei Millimeter. Die Bereichsangabe wird durch eine Unschärfe begründet, die sich typischerweise bei der Verwendung von Spiegeln ergibt und gilt streng genommen nur für eine offene Meßanordnung, also ohne Haube der DRIFTS-Zelle. Bei der geschlossenen Zelle muß mitunter von einem kleineren Wert für r_p ausgegangen werden.

In den folgenden Berechnungen wurde $r_p = 0,5$ mm verwendet. Die äquivalente Schichtdicke beträgt dann 4 mm.

Ergebnisse der Parameterschätzung (K_s und S)

Für die mittels DRIFT-Spektroskopie gewonnenen Ethenspektren (KBr unter Ethen gegen KBr unter N_2) sind die Meßdaten ($\lg(1/R)$ -Skala, dies entspricht E^*) bei 949, 1313 und 3126 cm^{-1} als Rauten in Abb. 7-28 dargestellt. Wie erwartet sind in Anwesenheit von Ethen die Meßwerte größer als die Extinktionen, die rein durch die außerhalb der Schüttung befindliche Gasphase verursacht würden (rote Kurven).

Zur Anpassung des Modells an die experimentellen Daten wurde eine Parameterschätzung nach der Levenberg-Marquadt-Methode durchgeführt. Diese beruht auf einer nichtlinearen Regression über eine Minimierung der Summe der Fehlerquadrate gekoppelt mit einem Gradientenverfahren und ist z. B. in den Programmen Origin (Fa. Microcal Software, Version 5) und Mathematica (Fa. Wolfram Research, Version 3) implementiert.

1. Fall: $K_s = 0$

Für die Parameterschätzung wurde zunächst von dem grundlegenden Gedanken ausgegangen, daß Kaliumbromid in dem untersuchten Wellenlängenbereich IR-

transparent und somit der Absorptionsmodul K_s gleich null sei. Allerdings gelingt in diesem Fall die Anpassung an die Meßdaten nur unzureichend (s. Abb. 7-28).

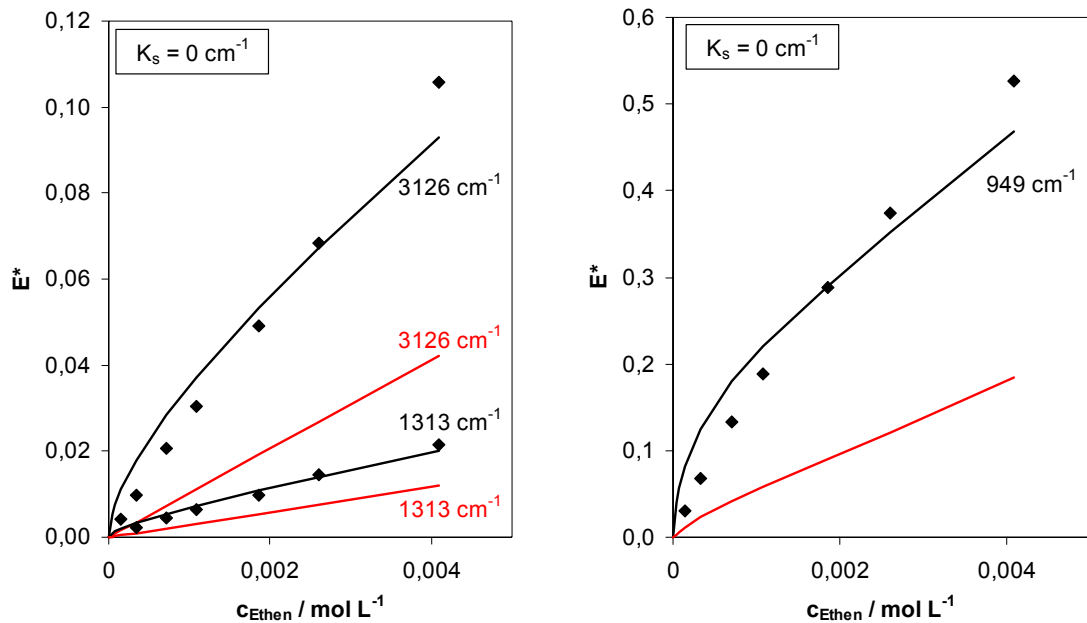


Abb. 7-28 Vergleich der Meßwerte (Rauten, 50 °C, 1 bar) mit den Modellergebnissen für $K_s = 0$ (schwarze Kurven). Die Simulation erfolgte gemäß Gl. 7-45 ($h_{aq} = 0,4$ cm, $\nu = 0,44$). Die Streumoduln sind in Tab. 7-2 aufgeführt. Die erwarteten Extinktionsbeiträge bzgl. der Gasschicht oberhalb der Pulverschüttung sind rot dargestellt.

Aus diesem Grund sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Streumoduln als unsicher und dementsprechend mit Vorsicht zu betrachten.

Tab. 7-2 Ergebnisse für die Abschätzung des Streumoduls für $K_s = 0$ ($h_{aq} = 0,4$ cm; $\nu = 0,44$).

K_s / cm^{-1}	S / cm^{-1}		
	$\varepsilon(1913 \text{ cm}^{-1}) = 3,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(3126 \text{ cm}^{-1}) = 13 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(949 \text{ cm}^{-1})$ nach Gl. 7-50
0,00	303	28	3,7

Für die DRIFT-Spektroskopie an vermeintlich transparenten Referenzpulvern wurden bereits von eins abweichende Reflexionsgrade beschrieben. In einer Arbeit von Reinecke et al. ist für den Reflexionsgrad (R_∞) eines KBr-Pulvers (ebenfalls Uvasol, Fa. Merck) ein Wert von 0,87 aufgeführt [Rei-88]. Die Konsequenz bei Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie ist, daß dem Kaliumbromid ein Absorptionsmodul bzw. Extinktionskoeffizient von größer als null zuzuordnen wäre. Legt man den von Reinecke et al. angegebenen Reflexionsgrad zu Grunde, so kann lediglich eine Angabe über das Verhältnis von K_s zu S gemacht werden, das in diesem Fall 0,009 beträgt.

Im folgenden Fall werden die Ergebnisse für eine Parameterschätzung mit von null abweichenden Absorptionsmoduln diskutiert.

2. Fall: $K_s > 0$

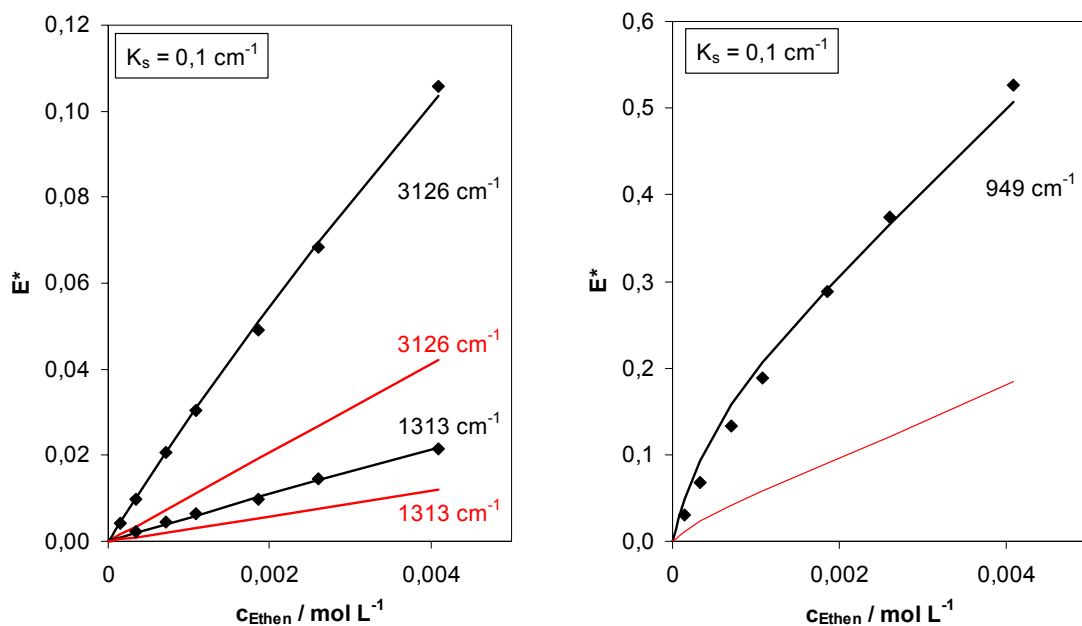


Abb. 7-29 Vergleich der Meßwerte (Rauten, 50 °C, 1 bar) mit den Modellergebnissen für $K_s = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (schwarze Kurven). Die Simulation erfolgte gemäß Gl. 7-45 ($h_{\text{aq}} = 0,4 \text{ cm}$, $\nu = 0,44$). Die Streumoduln sind in Tab. 7-3 aufgeführt. Die erwarteten Extinktionsbeiträge bzgl. der Gasschicht oberhalb der Pulverschüttung sind rot dargestellt.

Wählt man für den Absorptionsmodul des Kaliumbromids einen Wert von größer als null, so gelingt die Modellanpassung an die Meßdaten mit deutlich verbesserter Qualität. Als Beispiel sind in Abb. 7-29 die Ergebnisse für $K_s = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

Vergleichbare Qualitäten ergeben sich aber auch bei der Vorgabe von anderen Werten für K_s , d. h. eine eindeutige Lösung für die beiden Parameter K_s und S läßt sich auf diesem Weg nicht zuordnen. In Tab. 7-3 sind eine Reihe von (K_s, S) -Wertepaaren aufgeführt, die aus der Parameterschätzung resultieren.

Tab. 7-3 Ergebnisse aus der Parameterschätzung ($h_{aq} = 0,4 \text{ cm}$, $\nu = 0,44$). Der Absorptionsmodul des Festkörpers (K_s) wurde jeweils vorgegeben und der Streumodul angepaßt. Grau hinterlegte Zellen weisen auf eine unzureichende Qualität der Modellanpassung hin.

K_s / cm^{-1}	S / cm^{-1}		
	$\varepsilon(1913 \text{ cm}^{-1}) = 3,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(3126 \text{ cm}^{-1}) = 13 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(949 \text{ cm}^{-1})$ nach Gl. 7-50
0,00	303	28	3,7
0,01	100	14	2,6
0,05	37	7,4	1,8
0,10	21	4,8	1,3
0,15	15	3,6	1,0
0,20	12	2,9	0,8
0,30	7,9	2,0	0,6
0,40	5,9	1,5	0,4
0,50	4,7	1,1	0,2

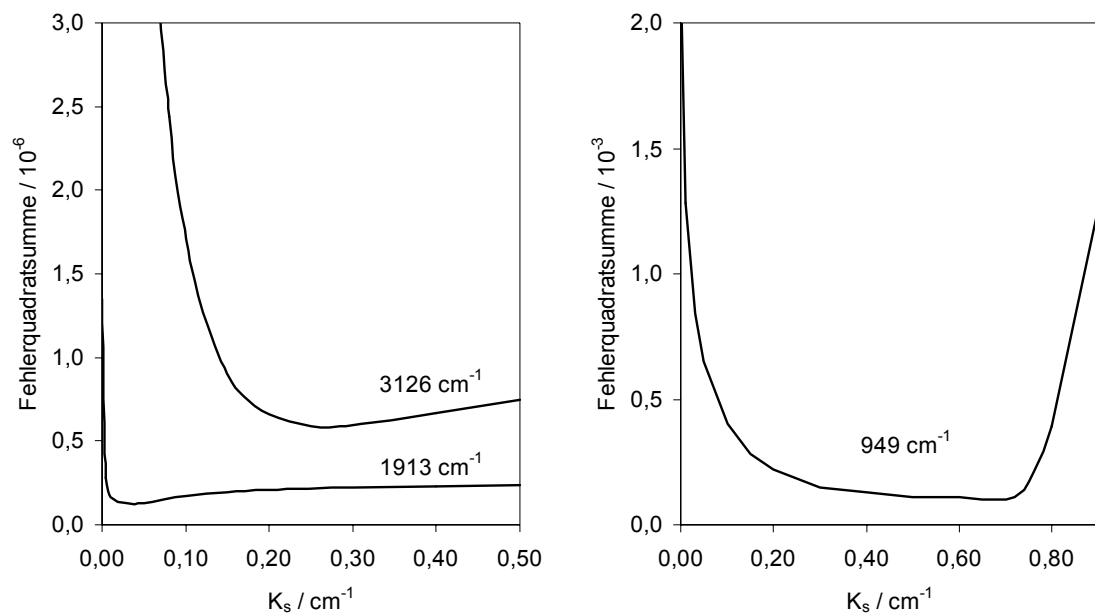


Abb. 7-30 Summe der Fehlerquadrate zu den in Tab. 7-3 aufgeführten Ergebnissen aus der Parameterschätzung ($h_{\text{aq}} = 0,4 \text{ cm}$, $\nu = 0,44$).

Bei einer kritischen Betrachtung der resultierenden (K_s ; S)-Wertepaare zeichnet sich ein systematischer Gang zwischen dem Streu- und Absorptionsmodul des Festkörpers ab. Für jede einzelne Ethenbande verhält sich der ermittelte Streumodul umgekehrt proportional zum vorgegebenen Absorptionsmodul des Festkörpers.

Vergleicht man die Werte bei den drei unterschiedlichen Wellenzahlen, so fallen die Streumoduln bei den Banden mit einem niedrigeren Extinktionskoeffizienten größer aus. Auch hierbei zeichnet sich näherungsweise eine umgekehrte Proportionalität ab (Abb. 7-32).

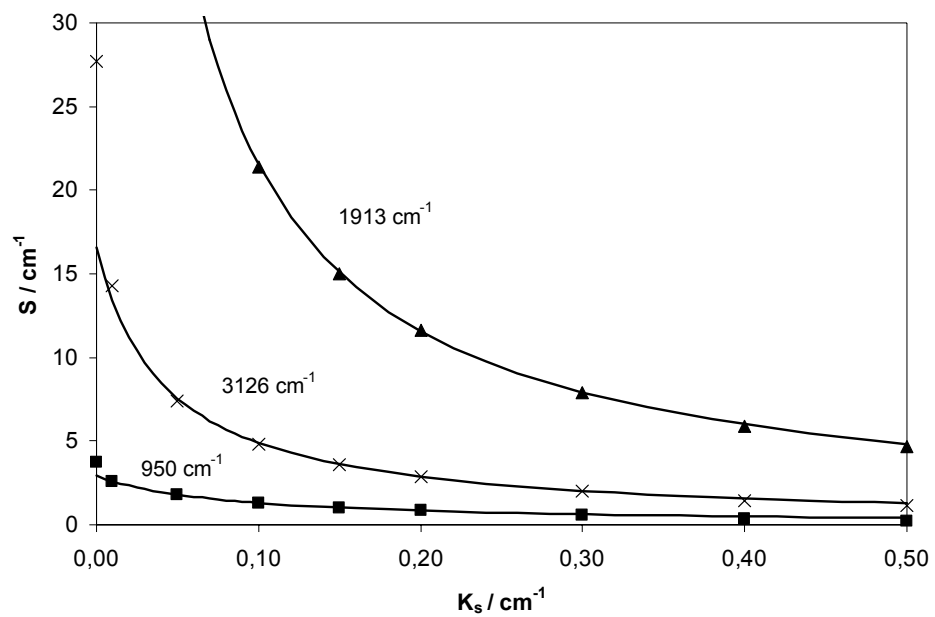


Abb. 7-31 Aus einer Parameterschätzung resultierende Streumoduln (S) in Abhängigkeit von verschiedenen, fest vorgegebenen Festkörperabsorptionsmoduln (K_s) ($h_{\text{aq}} = 0,4 \text{ cm}$, $\nu = 0,44$).

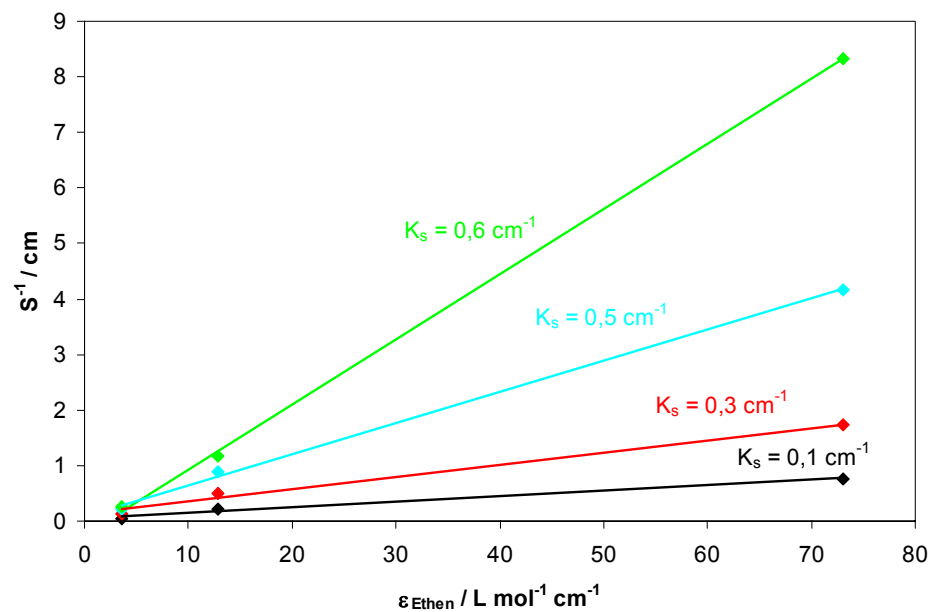


Abb. 7-32 Reziproke Auftragung der ermittelten Streumoduln (S) in Abhängigkeit des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von Ethen bei unterschiedlich vorgegebenen Festkörperabsorptionsmoduln (K_s) ($h_{\text{aq}} = 0,4 \text{ cm}$, $\nu = 0,44$). Für die Ethenbande bei 949 cm^{-1} wurde der logarithmisch gemittelte Extinktionskoeffizient verwendet, der in dem untersuchten Konzentrationsbereich 73 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ beträgt.

Die Ergebnisse aus den Parameterschätzungen entsprechen nicht den Erwartungen, wenn man annimmt, daß der Streumodul lediglich auf Eigenschaften des Festkörpers (hier KBr) zurückzuführen ist. Wäre dies der Fall, so sollte sich für mindestens einen K_s -Wert jeweils derselbe Wert für den Streumodul ergeben und zwar unabhängig davon, welche Ethenbande man zur Auswertung heranzieht. Es sei denn, daß die Wellenlängenabhängigkeit von K_s und S zufällig mit der des Extinktionskoeffizienten der drei willkürlich ausgewählten Ethenbanden korreliert. Dieses ist aber eher unwahrscheinlich. Vermutlich muß davon ausgegangen werden, daß der Streumodul von den Eigenschaften der Gasphase abhängt oder/und der Extinktionsbeitrag der Gasphase im Zwischenkornvolumen der Pulvers größer ausfällt als der, der dem Modell zugrunde gelegt worden ist.

3. Fall: K_s und S variabel

Zu Beginn wurde eine Parameterschätzung betreffend der beiden unbekannten Größen K_s und S durchgeführt. In Tab. 7-4 sind die ermittelten (K_s ; S)-Wertepaare zusammengefaßt, bei denen sich bzgl. den einzelnen Ethenbanden (949, 1913, 3126 cm^{-1}) jeweils die kleinste Summe der Fehlerquadrate ergab.

Tab. 7-4 Ergebnisse für K_s und S aus der Parameterschätzung ($h_{aq} = 0,4 \text{ cm}$, $v = 0,44$).

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_g / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	K_s / cm^{-1}	S / cm^{-1}
1913	3,6	0,03 (0,02)	59 (26)
3126	13	0,3 (0,1)	2,2 (0,9)
949	nach Gl. 7-50	0,7 (0,3)	10^{-4} (0,3)

Diese Lösungen liefern zwar eine vermeindlich optimale Anpassung der Modelldaten an die Meßwerte, sie erscheinen aber als nicht sinnvoll. Der Grund dafür ist, daß für den Absorptionsmodul des Kaliumbromids unterschiedliche Werte resultieren. Dieser sollte aber relativ unabhängig von der Wellenzahl sind, zumindest nicht in dem Maße, wie es sich nach Tab. 7-4 ergibt.

Die bisherigen Beobachtungen zeigen, daß mit dem aufgestellten Modell der Einfluß der Gasphase auf den Reflexionsgrad vermutlich zu gering eingestuft wird. Als mögliche Ursachen kommen z. B. eine Veränderung des Streumoduls oder/und eine höhere Wichtung des Extinktionsbeitrages der Gasphase im Zwischenkornvolumen in Betracht. Beides würde sich auf den Reflexionsgrad der Schüttung auswirken, da dieser maßgeblich von dem Quotienten zwischen dem Absorptions- und Streumodul der Schüttung abhängt. Hierzu wären weiterführende Untersuchungen notwendig.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden mit unterschiedlicher analytischer Ausrichtung eingesetzt und weiterentwickelt, die sich für die In-situ-Untersuchung von Heterogenkatalysatoren eignen, nämlich die TP-Reaktionsmethode und die DRIFTS-Reaktionsmethode. Die erste umfaßt die Analyse gasförmiger Reaktanten mit einem Arrangement, bestehend aus einem Mikroreaktor, der am Ausgang mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Mittels einer geeigneten Peripherie wurden instationäre und dabei speziell Temperatur-Programmierte (TP)- Experimente durchgeführt. Bei der zweiten handelt es sich um die sogenannte Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS), eine IR-Methode, die sich für die Untersuchung von Pulvern eignet.

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit beiden Methoden Erkenntnisse auf dem Sektor der heterogenkatalysierten Epoxidation von Ethen zu erlangen, um diese in weiterführenden Arbeiten auf die Direktoxidation von Propen zu übertragen. Im Vordergrund standen Experimente, die in Anwesenheit der gasförmigen Reaktanten am „arbeitenden Katalysator“, sprich in situ stattfinden. Als Katalysatoren wurden Silber auf α -Aluminiumoxid (technischer Katalysator) und Silber in reiner Form verwendet.

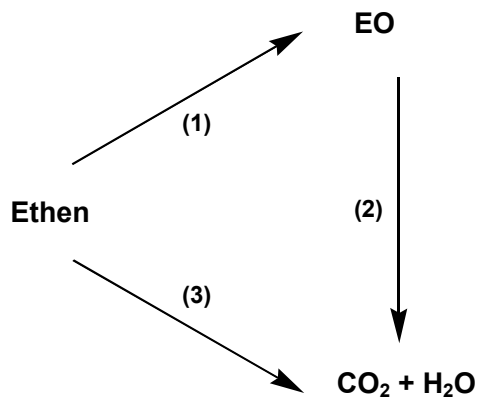
TP-Reaktionen

Die TP-Reaktionsmethode liefert den Verlauf der Reaktantenkonzentrationen als Funktion der Temperatur. Daraus läßt sich das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten der katalytischen Systeme, d. h. hier den Einfluß der Eduktkonzentrationen, der Heizrate und der Verweilzeit auf die Ethenoxidation, studieren.

Um den Verweilzeiteinfluß zu untersuchen und gleichzeitig die Hydrodynamik möglichst wenig zu beeinflussen, wurde die Katalysatormasse variiert. Hierbei

zeigte sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen den gemessenen „Onset“-Temperaturen und der eingesetzten Katalysatormasse, der sich in einer Arrhenius-Auftragung als näherungsweise linear herausstellte. Die Massenvariation, die zeigte deren Modellierung, kann auf Basis einfacher Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze zur Abschätzung von Aktivierungsenergien dienen.

Die Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Gaskomponenten weisen mitunter einen Verlauf auf, der alleine auf Basis eines einfachen „Dreieckschemas“ nicht zu erwarten wäre:



Trotz der stetigen Wärmezufuhr von außen sind in allen Reaktantenverläufen ausgezeichnete Extremwerte zu beobachten. Sowohl die Selektiv- (1) als auch die Totaloxidationsgeschwindigkeit (2 und 3) sinken temporär ab. Überraschend dabei ist, daß die temporäre Desaktivierung zu einem Selektivitätsanstieg bzgl. der Epoxidation führt, d.h. die Totaloxidation wird in Relation zur Epoxidation in einem stärkerem Maß zurückgedrängt. Dieses Verhalten äußert sich am technischen Katalysator ebenso wie an den reinen Silberpulvern. Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen konnte im Zusammenhang mit der Desaktivierung eine Zunahme der Katalysatormasse beobachtet werden, die sich durch eine reduktive Folgebehandlung mit Wasserstoff als partiell reversibel erwies. Als Ursachen wurden eine Verkokung des Katalysators und eine Sauerstoffaufnahme in den Silberbulk diskutiert. Letzteres würde sich mit Arbeiten decken, in denen eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Silberoberfläche beobachtet wurde.

Zur mathematischen Modellierung der TP-Reaktionen wurde ein kontinuierliches Reaktormodell mit einer instationären Temperaturführung gekoppelt. Die Simulationen wurden qualitativ für unterschiedliche Reaktionsmodelle durchgeführt. In Hinblick auf die beobachtete temporäre Desaktivierung zeigte sich erwartungsgemäß, daß die Extrema in den Reaktantenverläufen auf Vorgänge am Katalysator zurückzuführen sind. Ungeklärt blieb, ob eine partielle, irreversible Desaktivierung und/oder eine zusätzliche Reaktion, die adsorbierten Sauerstoff verbraucht, die Hauptursachen sind.

DRIFTS

Im Vordergrund der DRIFTS-Untersuchungen stand die Detektion von Adsorbaten bei der Ethenoxidation, möglichst in Anwesenheit der gasförmigen Reaktanten und an einem technisch relevanten Katalysatorsystem ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), das sich durch eine geringe spezifische Oberfläche auszeichnet. Der Einsatz eines konventionellen Reaktorzelltyps stellte sich in diesem Zusammenhang als erfolglos heraus. Begründet ist dies durch die methodisch festgelegte Einstrahltechnik, bei der sich Veränderungen außerhalb des Katalysatorsystems als störend auswirken.

Durch die Entwicklung einer neuen DRIFTS-Meßzelle wurde die „In-situ-Problematik“ berücksichtigt. Zusätzlich zur Probe befindet sich eine Referenzsubstanz (hier: KBr) in der Meßzelle. Beide werden mit der selben Gasmischung durchströmt und können mit Hilfe eines drehbaren Probenhalters abwechselnd in den Fokus des IR-Strahls positioniert werden, so daß sich quasi der Vorteil eines Zweistrahilverfahrens ergibt. Mittels dieser Meßanordnung wurde ein für die Ethylenoxid-Synthese typischer Katalysator im Temperaturbereich von 30 bis 250 °C untersucht.

Aus der Behandlung mit Ethen/Sauerstoff-Gemischen resultieren Adsorbatspektren mit charakteristischen Banden, die identisch mit denen aus einer Ethylenoxidadsorption sind. Die Adsorbate sind nach Ausschluß von Gasphasensauerstoff stabil und lassen sich noch bei einer Temperatur von 250 °C nachweisen, die bereits an der Obergrenze des für die EO-Synthese typischen

Temperaturbereichs liegt. Ihre Existenz zeigt sich auch in In-situ-Experimenten (15 vol% C₂H₄; 7,5 vol% O₂; Rest N₂; 1 bar; 100 mL min⁻¹). Die dabei erhaltenen DRIFT-Spektren weisen bis 150 °C ebenfalls die charakteristischen Banden auf. Oberhalb dieser Temperatur ist im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses lediglich die Bildung bzw. Desorption von CO₂ zu beobachten.

Um eine Aussage über die Natur der adsorbierten Spezies zu treffen, wurden vergleichende Adsorptionsexperimente mit potentiellen Folgeoxidationsprodukten des Ethens durchgeführt. Bei den Adsorbaten, die im Fall der Ethen- und Ethylenoxidadsorption auftreten, handelt es sich vornehmlich um chemisorbierte CO_x-Spezies. Dies konnte durch eine Belegung mit CO und CO₂ an dem mit Sauerstoff vorbehandelten Katalysator nachgewiesen werden.

Die Bandenlagen der Adsorbate, die aus Untersuchungen mit Acetaldehyd resultieren, unterscheiden sich deutlich von denen, die bei der Ethen- und Ethylenoxidadsorption gewonnen werden. Dies würde aber bedeuten, daß der favorisierte Weg der Totaloxidation des Ethylenoxids an dem typischen EO-Katalysator nicht über die in manchen Arbeiten angenommene Isomerisierung zum Acetaldehyd verläuft.

Im Rahmen des hier untersuchten Modellsystems konnte erstmals ein bei DRIFTS-Messungen auftretendes Phänomen geklärt werden. Bei den In-situ-Untersuchungen treten in den Differenzspektren (1. Kat. unter N₂; 2. unter C₂H₄/O₂, jeweils gegen KBr, (-lg R)-Skala) mitunter Banden mit „negativen“ Intensitäten auf. Diese lassen sich eindeutig den beteiligten IR-aktiven Gaskomponenten zuordnen, wobei aber aus dem betreffenden Gasspektrum nicht alle Banden im „Negativen“ erscheinen. Als Hauptursache stellte sich eine Änderung des Reflexionsgrads heraus, für die das Gas im Zwischenkornvolumen der Pulverschüttungen verantwortlich ist, d.h. das Gas ist aktiv am diffusen Reflexionsvorgang beteiligt. Dessen Absorptionsbeitrag führt zu einer veränderten Reflektivität. Zur Verdeutlichung wurde ein Modellansatz gewählt, der im Prinzip ein Hybrid aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz und der Kubelka-Munk-Gleichung darstellt. Dabei wurde der Absorptionsmodul um einen gasabhängigen Term erweitert. In Anwesenheit eines IR-aktiven Gases ist die Änderung des

Reflexionsgrades um so höher, je kleiner der Absorptionsmodul des Festkörpers und je größer der Absorptionsmodul der Gasphase ist. Anschaulich ausgedrückt ist also die Eindringtiefe der IR-Strahlung in das „transparentere“ Pulvermaterial und damit die Gasphasenabsorption im Zwischenkornvolumen größer. Dieses macht sich entsprechend bei einer Zweistrahltechnik bemerkbar, wenn sich die Absorptionsmoduln der Probe und Referenz unterscheiden und gleichzeitig IR-aktive Gaskomponenten zugegen sind.

Bestrebungen, den Abstand zwischen den Zellfenstern und der Probenoberfläche zu minimieren, können den Absorptionsbeitrag der Gasphase zwar vermindern, aber nicht ausschließen. Dieses ist bei der weiteren Entwicklung von Reaktormesszellen für In-situ-Zwecke zu berücksichtigen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Mechanismus der Ethenoxidation am Silber sollen in weiterführenden Arbeiten auf die technische „Dream-Reaktion“, die Direktoxidation von Propen zu Propylenoxid, übertragen werden.

9 Symbole und Abkürzungen

a	volumenspezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
a_{BET}	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
A	Fläche	m^2
ADM	Analog-Digital-Meßerfassungs(-Interface)	
A/D	Analog/Digital(-Wandler)	
BET	Brunauer, Emmet und Teller	
B_o	Bodensteinzahl	-
c	Konzentration	mol L^{-1}
CP	Concentration Programmed	
CP-Reac	Concentration Programmed Reaction	
CPD	Concentration Programmed Desorption	
CPO	Concentration Programmed Oxidation	
CPR	Concentration Programmed Reduction	
CPSR	Concentration Programmed Surface Reaction	
CSTR	Continuous stirred tank reactor	
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DCE	Dichlorethan	
DIN	Deutsches Institut für Normung	
D_R	Reaction Dimension	-
d	Schichtdicke, Durchmesser	m

d_p	Partikeldurchmesser	m
DMA	Direct Memory Access	
DR	Diffuse Reflexion	
DR	Differentialreaktor	
DRIFT	Diffuse–Reflexions–Infrarot–Fourier–Transformations	
DRIFTS	Diffuse–Reflexions–Infrarot–Fourier–Transformations–Spektroskopie	
DRS	Diffuse–Reflexions–Spektroskopie	
DTA	Differential-Thermoanalyse	
DTG	Differential-Thermogravimetrie	
DTGS	Deuteriertes Triglycerinsulfat	
E	Edukt	
E	Extinktion	-
E/A	Ein-/Ausgangs(karte)	
$E(\theta)$	Verweilzeitverteilung	min^{-1}
E^*	Gesamtextinktion	
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
EELS	Elektronen–Energieverlust–Spektroskopie	
EO	Ethylenoxid	
$F_{A2/1}$	Intensitätsverhältnis (MS)	-
F_{B2} , F_{A1}	Proportionalitätsfaktoren	-
F_V	Korrekturfaktor	-
$F(R_\infty)$	Kubelka-Munk-Funktion	-
$F(t)$	Verweilzeit-Summenkurve	-

FTIR	Fourier–Transformations–Infrarot	
f_z	Geometrischer Faktor	-
g, G	Gasatmosphäre	
GC	Gaschromatographie	
HREELS	Hochauflösende-Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	
HV	Hochvakuum	
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
h	Höhe	m
$h_{\text{äq}}$	äquivalente Schichtdicke	m
i	Strahlungsintensität (DRIFTS)	W m^{-2}
I	Intensität (IR, MS)	-
I_n	Strahlungsfluß	
IGC	Inert Gas Condensation	
IR	Infrarot	
j	Strahlungsintensität (DRIFTS)	W m^{-2}
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	modellabhängig
K	Gleichgewichtskonstante	modellabhängig
K	Absorptionsmodul	cm^{-1}
k_j	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der j'ten Reaktion	modellabhängig
k_0	Präexponentieller Faktor	modellabhängig
KM	Kubelka-Munk	
L_c	Charakteristische Länge	m
L	Reaktorlänge	m

LH	Langmuir-Hinshelwood	
LEED	Low energy electron diffraction	
m	Masse	kg
m/z	Masse pro Elementarladung	
m/e	Masse pro Elementarladung	
M	Markierungssubstanz	
\bar{M}	Mittlere Molare Masse	kg mol ⁻¹
M	Molare Masse	kg mol ⁻¹
MCT	Quecksilber/Cadmium–Tellurid	
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer	
MSR	Meß-, Steuer-, Regel	
n	Stoffmenge	mol
n	Anzahl der aktiven Oberflächenzentren	-
n	Reaktionsordnung	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol min ⁻¹
$n_{0,i}$	Anfangsstoffmenge der Komponente i	mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	mol min ⁻¹
ODGL	gewöhnliche Differentialgleichung	
p	Druck	bar, Pa
P	Probe	
P	Strahlungsleistung	W
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar, Pa
p_0	Anfangsdruck	bar, Pa
PAS	Photoakustikspektroskopie	
PC	Personal Computer	

PO	Propylenoxid	
PSA	Phthalsäureanhydrid	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
QIR	Quality, Indication, Registration	
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹ , (je nach Def.)
r _F	Freier Fensterradius	m
r _V	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹ m ⁻³
R	Allgemeine Gaskonstante	J K ⁻¹ mol ⁻¹
R	Partikelradius	m
R	Referenz	
R	Relativer Reflexionsgrad	-
R _∞	Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht	-
RAIRS	Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie	
Re	Reynolds-Zahl	-
RFA	Röntgenfluoreszenz–Analyse	
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)	
RK	Rührkessel	
RR	Rohrreaktor	
S	Selektivität	
S	Streumodul	cm ⁻¹
S ₁ , S ₂	Spektrum	
S _i	Selektivität der Komponente i	
SAO	Surface Atomic Oxygen	

Sc	Schmidt-Zahl	-
Sdp.	Siedepunkt	°C
SEV	Sekundärelektronen-Verfielfacher	
Sh _P	Sherwood-Zahl	-
S _{j→i}	Selektivität des Produktes j bezogen auf das Edukt i	-
Smp.	Schmelzpunkt	°C
SV	Sechswegeventil	
t	Zeit	min
t _R	Raumzeit	min ⁻¹
T	Temperatur	°C, K
T	Transmission, Transmissionsgrad	-
T ₀	Anfangstemperatur	°C, K
TDS	Thermische-Desorptions-Spektroskopie	
TG	Thermogravimetrie	
ΔTG	Differenz der TG-Meßwerte	μg
TP	Temperature Programmed	
TPD	Temperature Programmed Desorption	
TPO	Temperature Programmed Oxidation	
TPR	Temperature Programmed Reduction	
TPRS	Temperature Programmed Reaction Spektroskopie	
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction	
TSR	Temperature Scanning Reaktor	
U	Umsatz	-
U _i	Umsatz der Komponente i	-
UHV	Ultrahochvakuum	

UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie	
UV	Ultraviolett	
V	Volumen	mL, m ³
\dot{V}	Volumenstrom	mL min ⁻¹
\dot{V}_0	Anfangsvolumenstrom	mL min ⁻¹
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	mL min ⁻¹
VIS	Sichtbarer Bereich des Lichts	
w	Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
w(t)	Verweilzeitverteilung	s ⁻¹
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	
x _s	Schichtdicke (Diffuse Reflexion)	m
x	Länge	m
XPES	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	
XRD	Röntgendiffraktometrie	
X-Ray	Röntgenstrahlung	
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	
Y	Stoffmengenbeladung	mol mol ⁻¹
β _i	Stoffübergangskoeffizient	m s ⁻¹
β	Heizrate	K min ⁻¹
ε _S , ε*, ε'	Extinktionskoeffizient	(je nach Def.)
ε/K _B	Lenard-Jones-Kraftkonstanten	K
ε	Porosität	-
η	Viskosität	kg m ⁻¹ s ⁻¹
φ	Volumenanteil	m ³ m ⁻³

λ	Wellenlänge	m
ν	Frequenz	s ⁻¹
ν	Porosität	-
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der i'ten Komponente in der j'ten Reaktion	-
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
ρ	Dichte	kg m ⁻³
$\bar{\rho}$	Mittlere Dichte	kg m ⁻³
σ	Gemittelter Stoßdurchmesser	m
τ	Verweilzeit	min
θ	Normierte Zeit ($t \tau^{-1}$)	-
δ	Fiktive Dicke der Grenzschicht	m
Ω	Stoßintegral, Kollisionsintegral	-

10 Anhang

10.1 Liste der verwendeten Chemikalien

α -Aluminiumoxid	99,99 % (g g ⁻¹)	(Fluka)
Acetaldehyd zur Synthese	>99 % (g g ⁻¹)	(Merck–Schuchardt)
EO-Katalysator (Ag/ α -Al ₂ O ₃)	17 % (kg kg ⁻¹) Ag	Patentvorschrift (EP 38446)
Essigsäure	99–100 % (g g ⁻¹)	(Riedel–DeHaën)
Ethanol	reinst	(Riedel–DeHaën)
Ethen	2.8	(Linde)
Ethylenoxid	purum > 99,8 % (L L ⁻¹)	(Fluka)
Kaliumbromid	für die Spektroskopie	(Merck)
Kohlendioxid	4.5	(Linde)
Kohlenmonoxid in Stickstoff	1,5 % (L L ⁻¹)	(Linde)
Kohlenmonoxid/Kohlendioxid	je 4500 ppm (L L ⁻¹)	(Linde, Prüfgas)
Propylenoxid	puriss. p.a.	(Fluka)
Propen	2.8	(BASF)
Silberoxid	93 % (g g ⁻¹) Ag	(Degussa)
Stickstoff	4.6	(Linde)
Stickstoff/Helium	5 % (L L ⁻¹) He	(Linde)

10.2 Liste der verwendeten Geräte

Mikroreaktor:

- Balzers QMG 511 System bestehend aus Analysator QMA 150, HF Generator, QMH 511 und Steuergerät QMS 511, Pfeiffer-Balzers GmbH, Asslar
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußmesser- und regler F-201C-FA-11-V, Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Valco 203 Sechswegepneumatikventile, CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Asco Dreiwegeventile, Asco GmbH, Ratingen
- Winkler Temperaturbegrenzer, Winkler GmbH, Heidelberg
- ADM Interface, Datalog GmbH, Mönchengladbach
- Intelligent Instruments Meßwerterfassungskarte, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen
- Eurotherm Universalregler 818, Eurotherm Regler GmbH, Limburg
- Badthermostat K6D, Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg-Elgersweier
- Fittings, Swagelok
- Edelstahlkapillare, CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Dasy-Lab - Meßwerterfassungssoftware, Datalog GmbH, Mönchengladbach
- Visual Designer - Meßwerterfassungssoftware, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen

DRIFTS:

- Fourier–Transformations–Infrarot–Spektrometer FTS 175 C , BIO–RAD
- Dreidimensionaler Praying–Mantis–Zusatz für die diffuse Reflexion, Harrick Scientific Corporation
- DRIFTS-Reaktormesszelle (Eigenentwicklung)
- PID-Regler KS 40, Philips
- Hochleistungsheizpatrone mit integriertem NiCr–Ni–Thermoelement HS/T (Durchmesser 6,5 mm, Länge 40 mm, Leistung 125 W bei 220 V), Heinz Stegmeier GmbH
- Massendurchflußregler EL–FLOW, Bronkhorst und 5850TR, Brooks
- Heizleitungen unterschiedlicher Länge, ISOPAD und Horst
- Kryostat Modell Unistat, Huber
- Thermostate Modell HC, Julabo
- Wechselstromsteller Modell 013 und 014, Gerstel
- WIN–IR–Software Version 4.14, Firma BIO–RAD

Sonstige Geräte

- Thermogravimetrie, Seiko TG/DTA 220, C3-Analysentechnik
- Stickstoffadsorption (BET), Autosorb 3B, Quantachrome Corporation
- Elektronenmikroskop, XL 30 FEG und CM 200, Philips sowie DSM 962, Zeiss
- Röntgenfluoreszenzanalyse, Spectro X–Lab 2000, Spectro Analytical Instr.
- Röntgendiffraktometer D500, Bruker AXS

10.3 Abschätzung der Stoffkonstanten

Zur Abschätzung der Stofftransportkoeffizienten benötigt man eine Reihe von Stoffdaten für die eingesetzten Gasmischungen. Die Berechnungsgrundlagen bzgl. der einzelnen physikalisch-chemischen Größen sind im Folgenden aufgeführt.

10.3.1 Gasdichte

Die Gasdichten ρ wurden unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes berechnet. Für eine reine Komponente ergibt sich:

$$\rho_i = \frac{p \cdot V \cdot M_i}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 10-1}$$

p	Druck	[Pa]
V	Volumen	[m ³]
T	Temperatur	[K]
M _i	molare Masse	[kg mol ⁻¹]
R	Ideale Gaskonstante	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]

Im Falle einer Mischung aus n Komponenten wird die Gasdichte unter Einführung der mittleren molaren Masse \bar{M} berechnet.

$$\bar{\rho} = \frac{p \cdot V \cdot \bar{M}}{R \cdot T} = \frac{p \cdot V \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 10-2}$$

10.3.2 Diffusionskoeffizienten

10.3.2.1 Binäre Gasgemische

Für Drücke bis 25 bar kann der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} in einer Mischung der Gase A und B nach Hirschfelder, Curtiss und Bird [Bae-87, Jak-98, Hir-54] wie folgt ermittelt werden.

$$D_{AB} = 0,001834 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{M_{r,A} + M_{r,B}}{2 \cdot M_{r,A} \cdot M_{r,B}}}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{in} \quad \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad \text{Gl. 10-3}$$

T	Temperatur	[K]
M_r	Relative molare Masse	[-]
p	Druck	[bar]
σ_{AB}	Gemittelter Stoßdurchmesser der Gase A, B	[pm]
Ω_D	Stoßintegral (Kollisionsintegral)	[-]

Der mittlere Stoßdurchmesser ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der beiden Stoßdurchmesser der einzelnen Komponenten A und B.

$$\sigma_{AB} = 0,5 \cdot (\sigma_A + \sigma_B) \quad \text{Gl. 10-4}$$

Die Bestimmung des Stoßintegrals Ω_D erfolgt auf indirektem Weg. Dabei wird zunächst das geometrische Mittel der Lennard-Jones-Kraftkonstanten ε/k_B der Gase A und B gebildet. In Tab. 10-1 sind einige Werte der beteiligten Reaktanten aufgeführt. Anschließend berechnet man für die gewünschte Temperatur den

Quotienten $k_B T / \varepsilon_{AB}$ und bestimmt mittels Tab. 10-2 oder Gleichung Gl. 10-5 den numerischen Wert für das Stoßintegral.

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}{k_B^2}}$$

Gl. 10-5

Tab. 10-1 Kraftkonstanten und Stoßdurchmesser einiger Einzelkomponenten [Bae-87].

	$\frac{\varepsilon}{k_B} / \text{K}$	σ / pm
Ethen	224,7	416,3
Propen	298,9	467,8
Helium	10,2	255,1
Kohlendioxid	195,3	394,1
Sauerstoff	106,7	346,7
Stickstoff	71,4	379,8
Wasserstoff	59,7	282,7
Wasser	809,1	264,1

Tab. 10-2 Stoßintegrale zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten [Bae-87].

$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_D	$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_D	$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_D
0,30	2,6620	1,65	1,1530	4,00	0,8836
0,35	2,4760	1,70	1,1400	4,10	0,8788
0,40	2,3180	1,75	1,1280	4,20	0,8746
0,45	2,1840	1,80	1,1160	4,30	0,8694
0,50	2,0660	1,85	1,1050	4,40	0,8652
0,55	1,9660	1,90	1,0940	4,50	0,8616
0,60	1,8770	1,95	1,0840	4,60	0,8566
0,65	1,7980	2,00	1,0750	4,70	0,8530
0,70	1,7290	2,10	1,0570	4,80	0,8492
0,75	1,6670	2,20	1,0410	4,90	0,8456
0,80	1,6120	2,30	1,0260	5	0,8422
0,85	1,5620	2,40	1,0120	6	0,8124
0,90	1,5170	2,50	0,9996	7	0,7896
0,95	1,4760	2,60	0,9878	8	0,7712
1,00	1,4390	2,70	0,9770	9	0,7556
1,05	1,4060	2,80	0,9972	10	0,7424
1,10	1,3750	2,90	0,9576	20	0,6646
1,15	1,3460	3,00	0,9490	30	0,6232
1,20	1,3200	3,10	0,9406	40	0,5960
1,25	1,2960	3,20	0,9328	50	0,5756
1,30	1,2730	3,30	0,9256	60	0,5596
1,35	1,2530	3,40	0,9186	70	0,5464
1,40	1,2330	3,50	0,9120	80	0,5352
1,45	1,2150	3,60	0,9058	90	0,5256
1,50	1,1980	3,70	0,8998	100	0,5136
1,55	1,1820	3,80	0,8942	200	0,4644
1,60	1,1670	3,90	0,8888	400	0,4176

Der Zusammenhang zwischen dem Stoßintegral und dem Quotienten $k_B T / \varepsilon_{AB}$ läßt sich alternativ auch durch eine Summe von Exponentialfunktionen approximieren. Als Näherung erhält man :

$$\Omega_D = A_0 + A_1 \cdot e^{-a_1 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_2 \cdot e^{-a_2 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_3 \cdot e^{-a_3 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} \quad \text{Gl. 10-6}$$

mit

$$A_0 = 0,4450$$

$$A_1 = 0,7408 \quad a_1 = 2,0706$$

$$A_2 = 0,3550 \quad a_2 = 52,7064$$

$$A_3 = 2,7059 \quad a_3 = 0,3698$$

Exemplarisch soll die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Ethen in Stickstoff ausgeführt werden.

$$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2} = 0,5 \cdot (\sigma_{\text{C}_2\text{H}_4} + \sigma_{\text{N}_2}) = 0,5 \cdot (416,3 \text{ pm} + 379,8 \text{ pm}) = 398,1 \text{ pm}$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \varepsilon_{\text{N}_2}}{k_B^2}} = \sqrt{224,7 \text{ K} \cdot 71,4 \text{ K}} = 126,7 \text{ K}$$

Für $T = 300 \text{ K}$

$$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2}} = \frac{300 \text{ K}}{126,7 \text{ K}} = 2,37$$

Nach Tab. 10-2 erhält man für das Stoßintegral einen Wert von $\Omega_D = 1,026$. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich nach Gl. 10-3.

$$D_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2} = 0,001834 \cdot \sqrt{\frac{T^3 \cdot \frac{M_{\text{r,C}_2\text{H}_4} + M_{\text{r,N}_2}}{2 \cdot M_{\text{r,C}_2\text{H}_4} \cdot M_{\text{r,N}_2}}}{p \cdot \sigma_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2}^2 \cdot \Omega_D}} = 0,001834 \cdot \sqrt{\frac{300^3 \cdot \frac{28 + 28}{2 \cdot 28 \cdot 28}}{1 \cdot 398,1^2 \cdot 1,026}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2} = 1,11 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

10.3.2.2 Mischungen mehrerer Gase

Liegen mehrere Komponenten in einer Gasmischung vor, so kann der Diffusionskoeffizient einer einzelnen Komponente nach Fairbanks und Wilke aus den binären Diffusionskoeffizienten ermittelt werden [Jak-98, Fai-50].

$$D_{\text{A/B,C,...}} = \frac{1 - x_{\text{A}}}{\frac{x_{\text{B}}}{D_{\text{AB}}} + \frac{x_{\text{C}}}{D_{\text{AC}}} + \dots} \quad \text{Gl. 10-7}$$

In den temperatur-programmierten Experimenten (vgl. Kap. 6) wurden Gasmischungen aus einem der beiden Olefine (Ethen oder Propen), Sauerstoff und Inertgas eingesetzt. Als Inertgas wurde eine Mischung von Helium in Stickstoff angewendet. Der Volumenanteil an Helium im Inertgas betrug 5 %. Für eine typische Gaszusammensetzung sind in Abb. 10-1 die nach Gl. 10-3 bis Gl. 10-7 ermittelten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

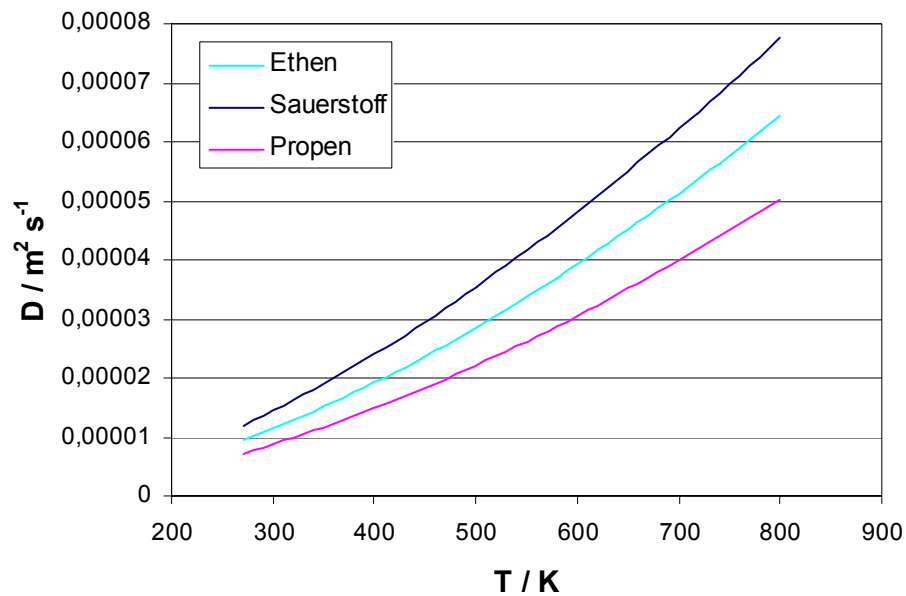


Abb. 10-1 Berechnete Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff, Ethen und Propen in einer Gasmischung mit der Zusammensetzung : $x(\text{Olefin}) = 15 \%$; $x(\text{O}_2) = 7,5 \%$, $x(\text{N}_2) = 73,6 \%$; $x(\text{He}) = 3,9 \%$ bei 1 bar.

10.3.3 Viskosität

Der Viskositätskoeffizient von Gasen kann nach Hirschfelder ebenfalls auf Basis der Auswertung des Stoßintegrals ermittelt werden.

$$\eta_A = 0,026693 \cdot \frac{\sqrt{M_{r,A} \cdot T}}{\sigma_A^2 \cdot \Omega_V} \quad \text{in Pa} \cdot \text{s} \quad \text{Gl. 10-8}$$

T	Temperatur	[K]
M_r	Relative molekulare Masse	[-]
σ_A	Stoßdurchmesser	[pm]

Ω_V Stoßintegral

[-]

Tab. 10-3 Stoßintegrale zur Berechnung von Viskositätskoeffizienten

$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_V	$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_V	$\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$	Ω_V
0,30	2,7850	1,65	1,2640	4,00	0,9700
0,35	2,6280	1,70	1,2480	4,10	0,9649
0,40	2,4920	1,75	1,2340	4,20	0,9600
0,45	2,3680	1,80	1,2210	4,30	0,9553
0,50	2,2570	1,85	1,2090	4,40	0,9507
0,55	2,1560	1,90	1,1970	4,50	0,9464
0,60	2,0650	1,95	1,1860	4,60	0,9422
0,65	1,9820	2,00	1,1750	4,70	0,9382
0,70	1,9080	2,10	1,1560	4,80	0,9343
0,75	1,8410	2,20	1,1380	4,90	0,9305
0,80	1,7800	2,30	1,1220	5	0,9269
0,85	1,7250	2,40	1,1070	6	0,8963
0,90	1,6750	2,50	1,0930	7	0,8727
0,95	1,6290	2,60	1,0810	8	0,8538
1,00	1,5870	2,70	1,0690	9	0,8379
1,05	1,5490	2,80	1,0580	10	0,8242
1,10	1,5140	2,90	1,0480	20	0,7432
1,15	1,4820	3,00	1,0390	30	0,7005
1,20	1,4520	3,10	1,0300	40	0,6718
1,25	1,4240	3,20	1,0220	50	0,6504
1,30	1,3990	3,30	1,0140	60	0,6335
1,35	1,3750	3,40	1,0070	70	0,6194
1,40	1,3530	3,50	0,9999	80	0,6076
1,45	1,3330	3,60	0,9932	90	0,5973
1,50	1,3140	3,70	0,9870	100	0,5882
1,55	1,2960	3,80	0,9811	200	0,5320
1,60	1,2790	3,90	0,9755	400	0,4811

In Tab. 10-1 sind die Werte für die einzelnen Stoßdurchmesser aufgeführt. Den numerischen Wert für das Stoßintegral Ω_V erhält man in Analogie zu Kap. 10.3.2

durch die Ermittlung des Quotienten $\varepsilon T/k_B$. Die ε/k_B -Werte der einzelnen Gase befinden sich Tab. 10-2. Die Werte für das Stoßintegral können der Tab. 10-3 entnommen oder alternativ durch die in Gl. 10-9 gegebene Approximation berechnet werden. Tab. 10-3 läßt sich alternativ auch durch eine Summe von Exponentialfunktionen approximieren

$$\Omega_V = A_0 + A_1 \cdot e^{-a_1 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_2 \cdot e^{-a_2 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} + A_3 \cdot e^{-a_3 \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}} \quad \text{Gl. 10-9}$$

mit

$$A_0 = 0,483$$

$$A_1 = 0,6114 \quad a_1 = 3,0654$$

$$A_2 = 0,3405 \quad a_2 = 79,997$$

$$A_3 = 2,601 \quad a_3 = 0,4814$$

Zur Vorhersage der Viskosität einer Gasmischung können die Viskositäten der einzelnen Gase herangezogen werden. [Jak-98] gibt für die Bestimmung der dynamischen Viskosität ν einer Mischung aus n Gaskomponenten die folgende Näherungsgleichung an.

$$\frac{1}{\nu_{\text{Mischung}}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\nu_i} \quad \text{Gl. 10-10}$$

Die dynamische und kinematische Viskosität sind bei Kenntnis der Dichte ineinander umrechnenbar.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Gl. 10-11}$$

Nimmt man weiterhin ideales Gasverhalten an und substituiert die Dichten gemäß Gl. 10-10, so erhält man für die kinematische Viskosität der Gasmischung den folgenden Zusammenhang:

$$\frac{\bar{\rho}}{\eta_{\text{Mischung}}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot \rho_i}{\eta_i} \quad \text{Gl. 10-12}$$

$$\frac{\frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot \bar{M}}{\eta_{\text{Mischung}}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot M_i}{\eta_i} \quad \text{Gl. 10-13}$$

$$\frac{1}{\eta_{\text{Mischung}}} = \frac{1}{\bar{M}} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot M_i}{\eta_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot M_i}{\eta_i} \quad \text{Gl. 10-14}$$

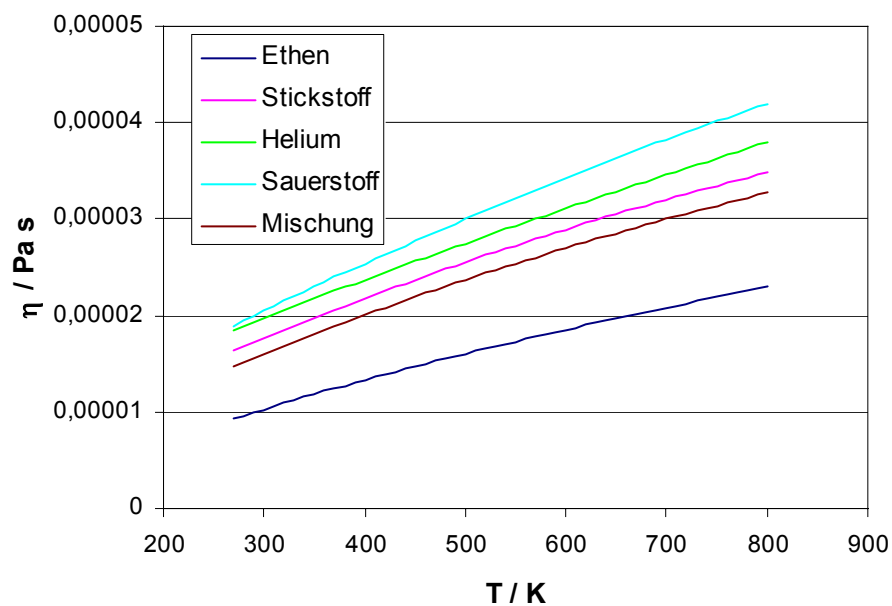


Abb. 10-2 Viskositäten unterschiedlicher Gase und einer Gasmischung mit der Zusammensetzung: $x(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$; $x(\text{O}_2) = 7,5 \%$, $x(\text{N}_2) = 73,6 \%$, $x(\text{He}) = 3,9 \%$, $p = 1 \text{ bar}$.

In Abb. 10-2 sind die nach Gl. 10-8 ermittelten Viskositäten verschiedener einzelner Gase und einer Gasmischung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

10.4 Kennzahlen für den Stofftransport

Der Stofftransport in heterogen katalysierten Reaktionen ist durch unterschiedliche Teilprozesse gekennzeichnet. Sowohl der Transport der Reaktanten an die Phasengrenzfläche als auch der in das Innere der Porenstruktur werden dabei durch die chemische Reaktion beeinflusst. In der Praxis ist es von Interesse, welcher der Einzelprozesse vorwiegend die Gesamtreaktion bestimmt. Zu diesem Zwecke existieren semi-empirische Ansätze, die eine Abschätzung der Stofftransportphänomene ermöglichen.

Äußerer Stofftransport:

Die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich eines Eduktes ist im stationären Zustand gleich dem Stoffmengenstrom aus der Gasphase zur Katalysatoroberfläche hin. Als Modell für die Beschreibung des diffusiven Transportes dient das 1. Fick'sche Gesetz.

$$\dot{n}_i = -A \cdot D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Gl. 10-15}$$

Für den stationären Fall ist der Konzentrationsgradient konstant und kann durch einen Differenzenquotienten substituiert werden. Ist $c_{i,g}$ die Konzentration der

Komponente i im Gasbulk ($x = 0$) und $c_{i,s}$ die Konzentration vor der Oberfläche des Katalysator ($x = \delta$) so ergibt sich:

$$\dot{n}_i = -A \cdot D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = A \cdot D_i \cdot \frac{(c_{i,g} - c_{i,s})}{\delta} \quad \text{Gl. 10-16}$$

Die Grenzschicht mit der modellhaften, „fiktiven“ Dicke δ ist abhängig von der Strömung um das Katalysatorkorn. Die Fluidynamik übt dabei einen starken Einfluß auf den diffusiven Transport aus. Während der Diffusionskoeffizient meist bekannt ist oder abgeschätzt werden kann, ist die Dicke der Grenzschicht (δ) i. d. R. unbekannt. Aus diesem Grund wird der Quotient aus dem Diffusionskoeffizienten und der Grenzschichtdicke zusammengefaßt und als Stoffübergangskoeffizient β bezeichnet.

$$\dot{n}_i = A \cdot \beta_i \cdot (c_{i,g} - c_{i,s}) \quad \text{Gl. 10-17}$$

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten a priori ist nur für eindeutig definierte Strömungszustände möglich. Diese sind aber bei chemischen Reaktoren häufig nicht genau erfaßbar. Es werden daher empirische, a posteriori aus experimentellen Zusammenhängen ermittelte Korrelationen angewendet, die sich auf beliebige System übertragen lassen, soweit eine geometrische Ähnlichkeit erhalten bleibt.

Der Stoffübergangskoeffizient β läßt sich auf der Basis dimensionsloser Kennzahlen ermitteln. Die Kennzahl für den Stofftransport ist die sogenannte Sherwood-Zahl (Sh).

$$Sh = \frac{\beta_i \cdot d_p}{D_i} \quad \text{Gl. 10-18}$$

Die Sherwoodzahl lässt sich wiederum als Funktion der Reynolds- und Schmidt-Zahl bestimmen. Eine Korrelation dazu lautet [Bea-87]:

$$Sh = 2 + 1,9 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad \text{Gl. 10-19}$$

mit

$$Re = \frac{w \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gl. 10-20}$$

und

$$Sc = \frac{\eta}{D_i \cdot \rho} \quad \text{Gl. 10-21}$$

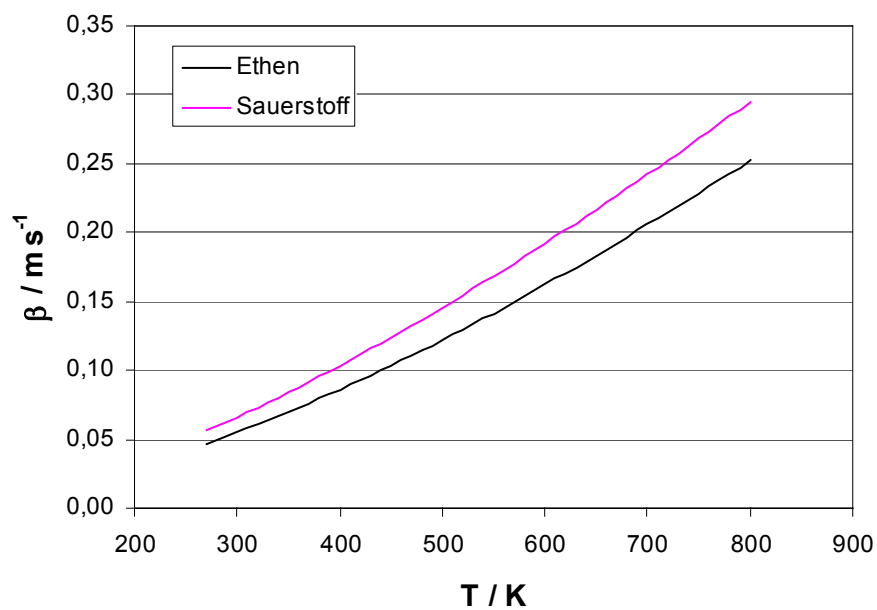


Abb. 10-3 Abgeschätzte Stoffübergangskoeffizienten für den äußeren Stofftransport zum Katalysatorkorn ($d_p = 1 \text{ mm}$) bei einer Gasmischung mit der Zusammensetzung : $x(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \text{ \%}$; $x(\text{O}_2) = 7,5 \text{ \%}$, $x(\text{N}_2) = 73,6 \text{ \%}$; $x(\text{He}) = 3,9 \text{ \%}$ und einem Druck von 1 bar.

In Abb. 10-3 sind die nach Gl. 10-18 ermittelten Stoffübergangskoeffizienten dargestellt, die sich z. B. bei einem Volumenstrom von 20 NmL min^{-1} einer gegebenen Gasmischung, 4 mm Rohrinne Durchmesser und einem Korndurchmesser von $d_p = 1 \text{ mm}$ ergeben.

Diese Größen wurden herangezogen, um Stofftransportphänomene bei den TP-Reaktions-Untersuchungen besser einschätzen zu können.

10.5 TP-Reaktionen

10.5.1 Ethenoxidation - Variation der Katalysatormasse

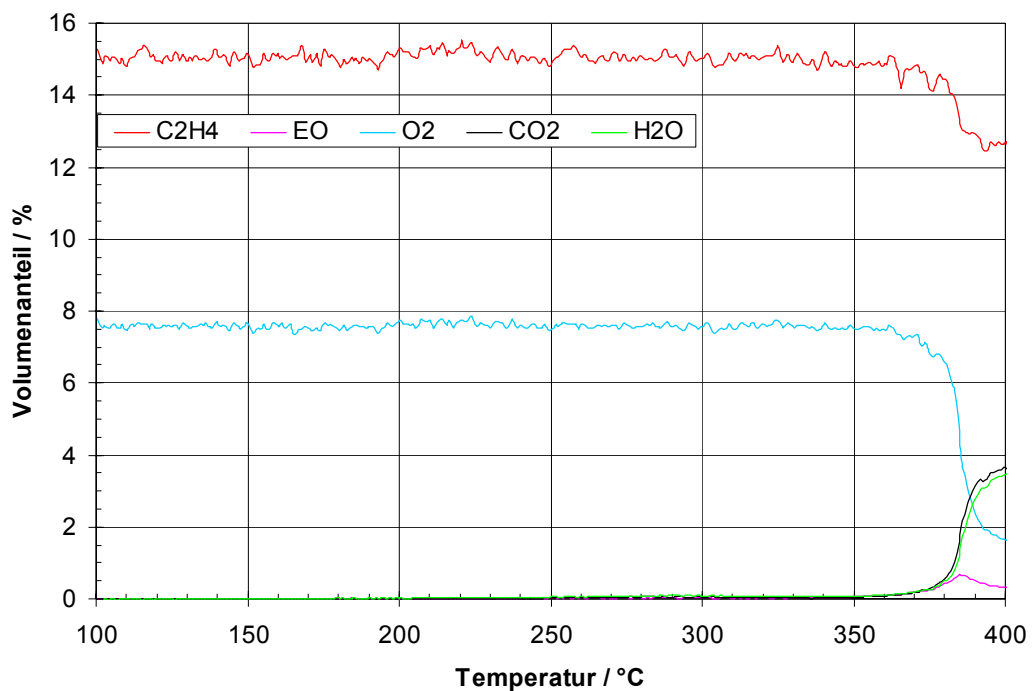


Abb. 10-4 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 6,5 mg, Volumenstrom: 20 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$.

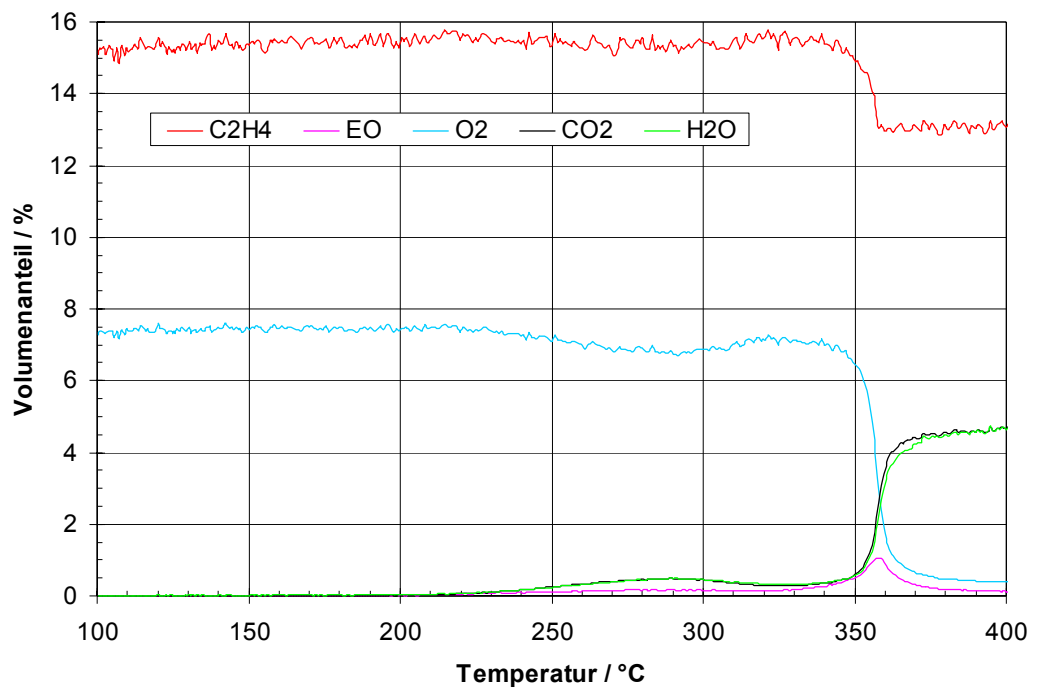


Abb. 10-5 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 14,5 mg, Volumenstrom: 20 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$.

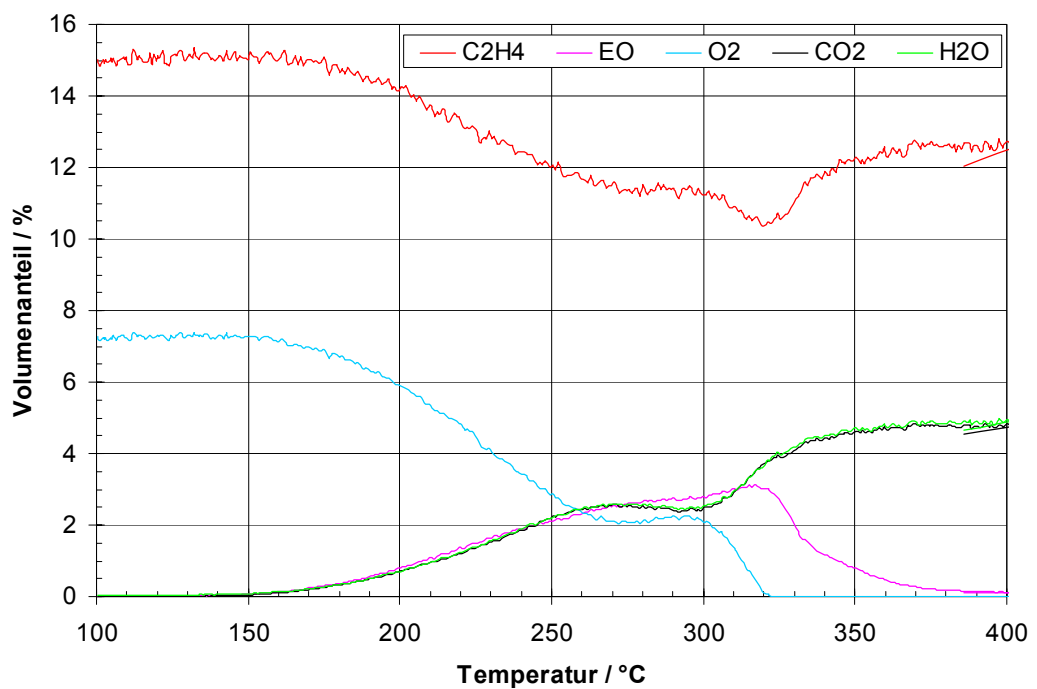


Abb. 10-6 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 600 mg, Volumenstrom: 20 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$.

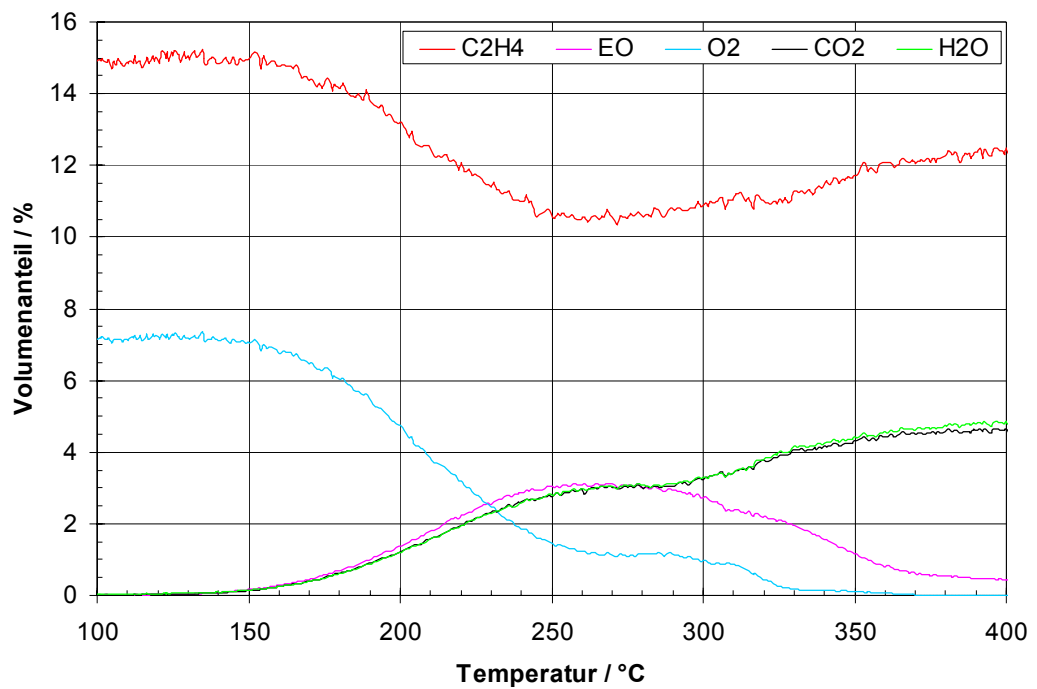


Abb. 10-7 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 2000 mg, Volumenstrom: 20 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$.

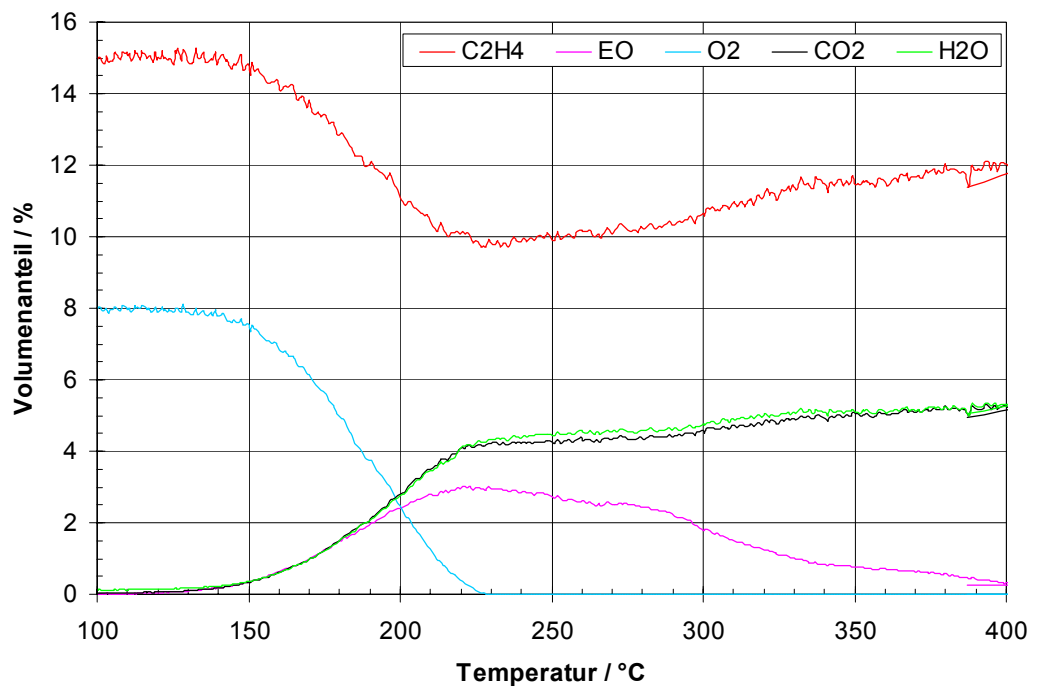


Abb. 10-8 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 3270 mg, Volumenstrom: 20 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$.

10.5.2 Propenoxidation - Variation der Katalysatormasse

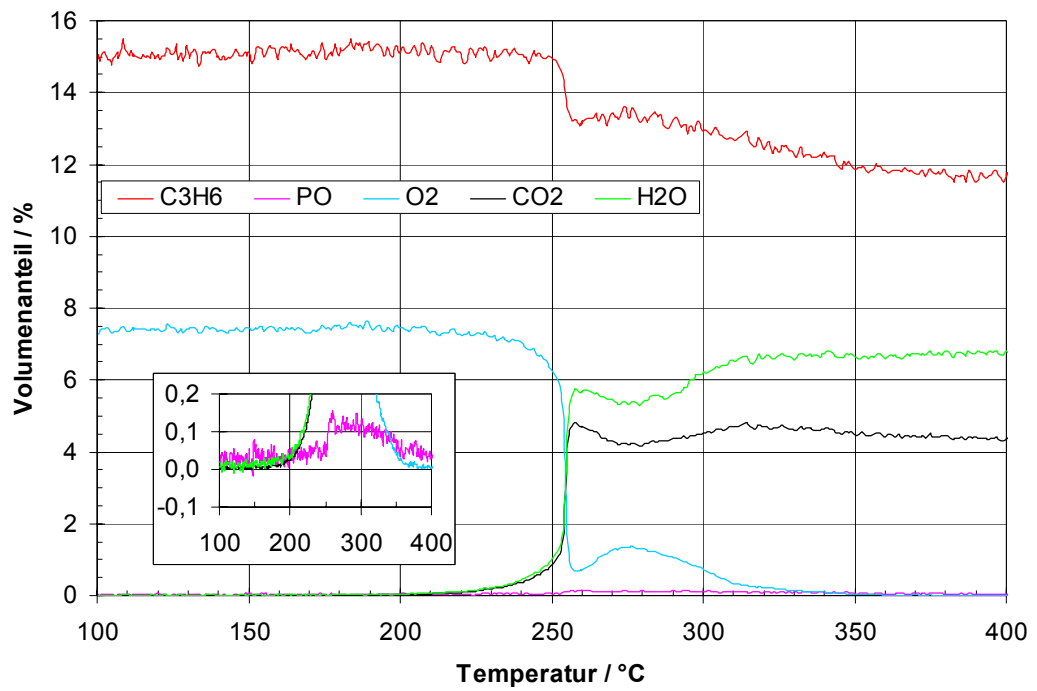


Abb. 10-9 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 55 mg, Volumenstrom: 20 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15\%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$.

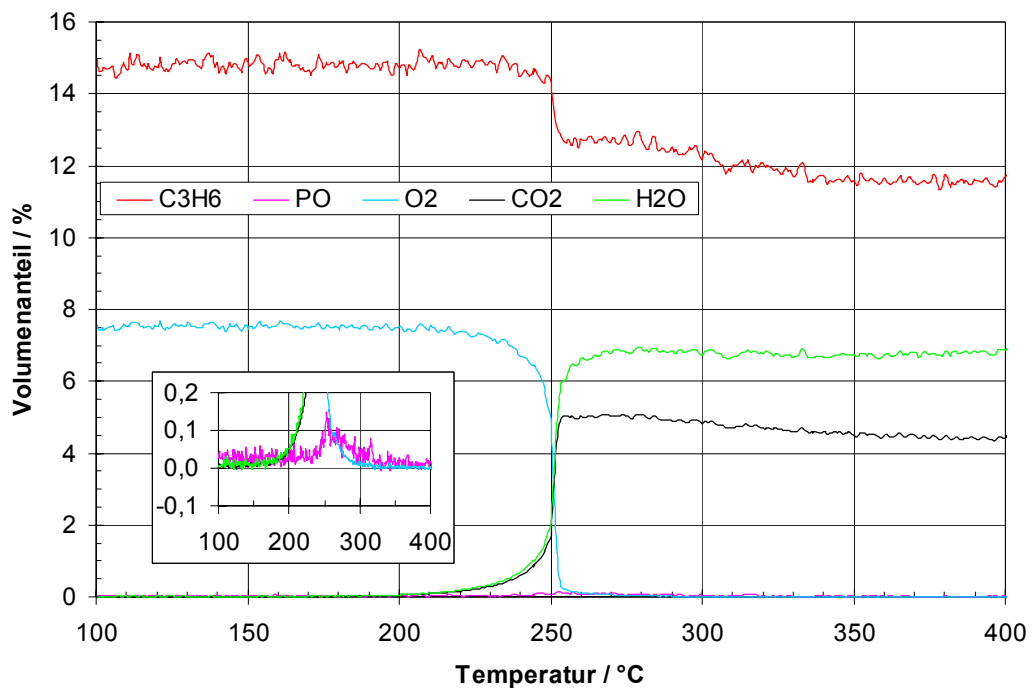


Abb. 10-10 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 99 mg, Volumenstrom: 20 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15\%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$.

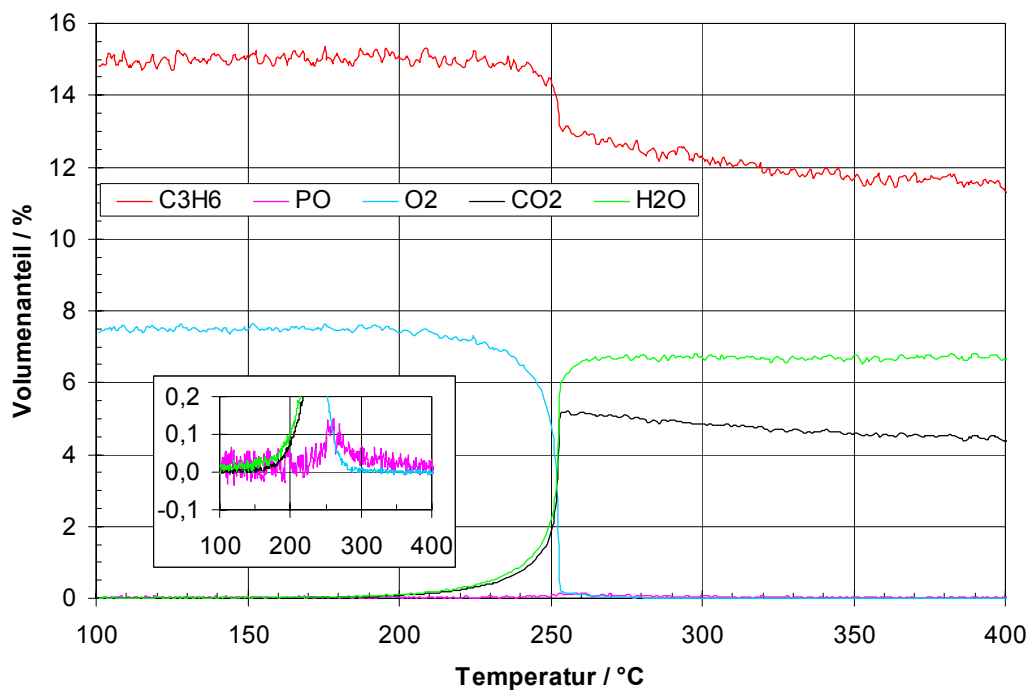


Abb. 10-11 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15\%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$.

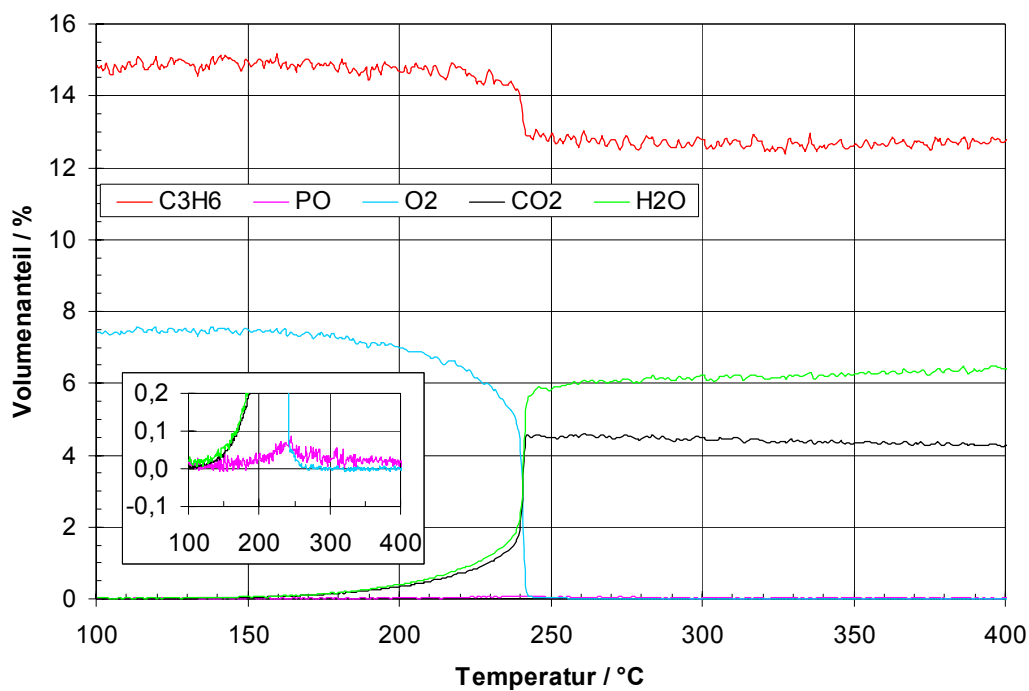


Abb. 10-12 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 1020 mg, Volumenstrom: 20 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$.

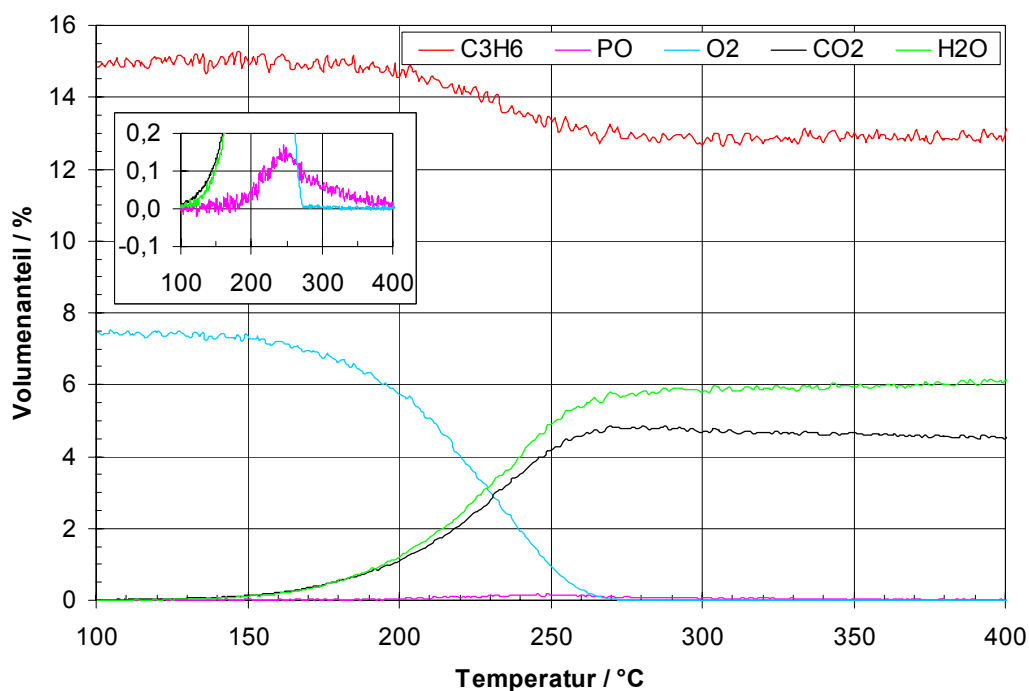


Abb. 10-13 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 4014 mg, Volumenstrom: 20 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$.

10.6 TG/DTA-Messungen

Im Folgenden sind die Ergebnisse aus den Temperatur-Programmierten-Reaktionsexperimenten aufgeführt, die mit Hilfe der TG/DTA-Anordnung gewonnen wurden.

10.6.1 Referenzmessung ohne Katalysator

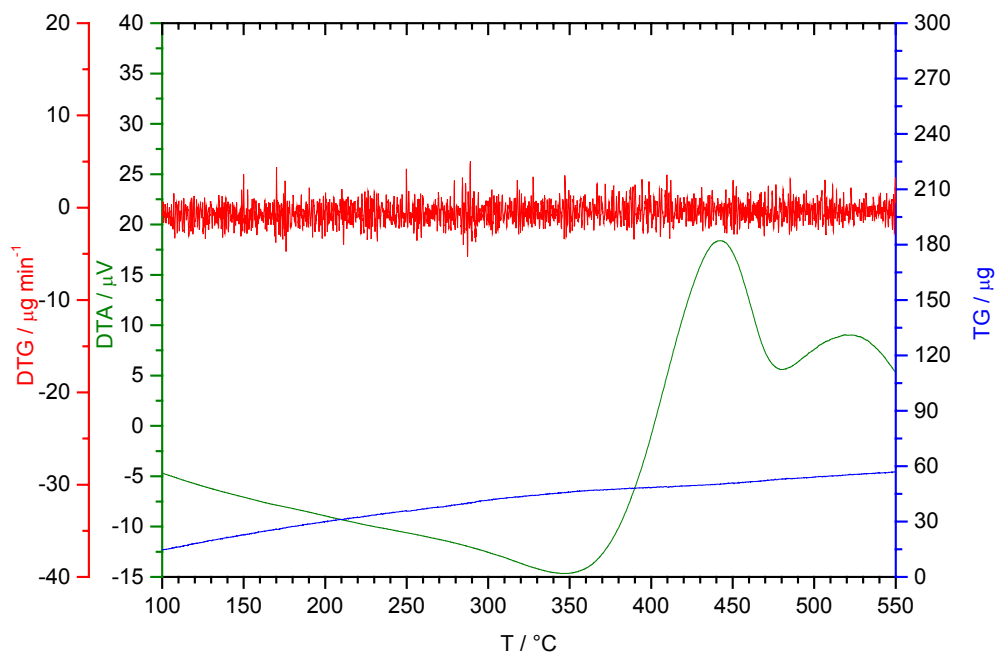


Abb. 10-14 TG/DTA-Referenzmessung ohne Katalysator (Einfluß der Pt-Probenhalters), Heizrate: 5 K min^{-1} Volumenstrom: 100 NmL min^{-1} , $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$.

10.6.2 Ethenoxidation - Variation der Katalysatormasse

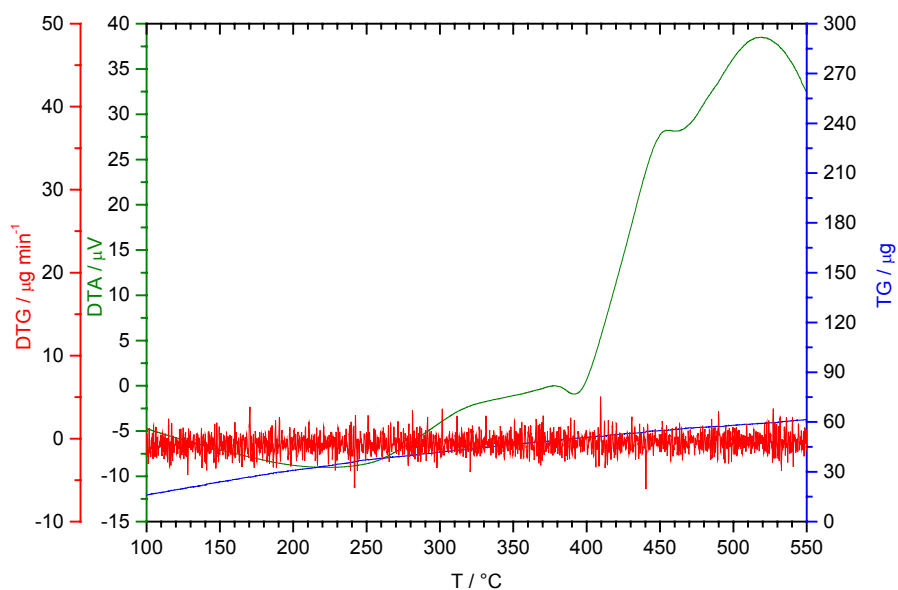


Abb. 10-15 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 1,013 mg, Heizrate : 5 K min⁻¹
Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$.

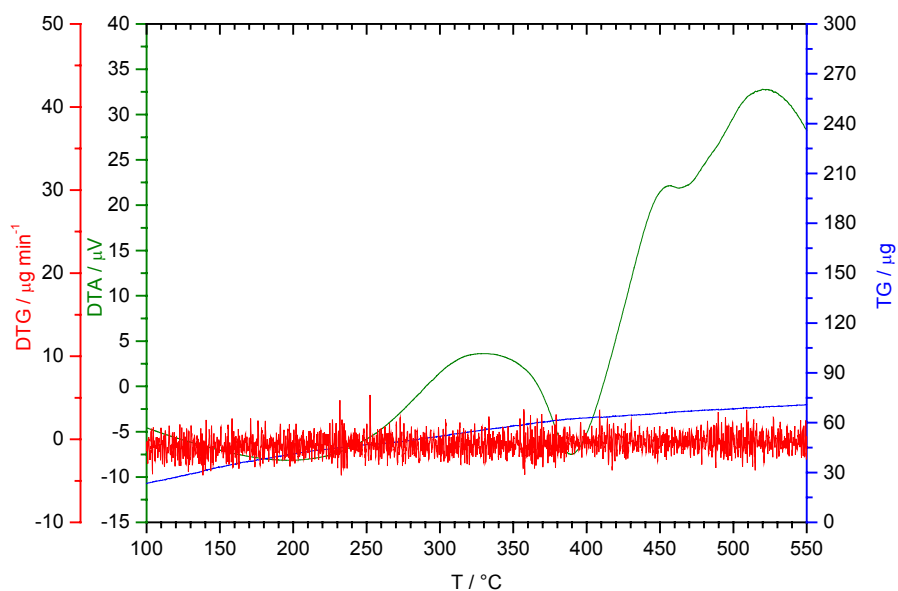


Abb. 10-16 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 2,475 mg, Heizrate : 5 K min⁻¹
Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$.

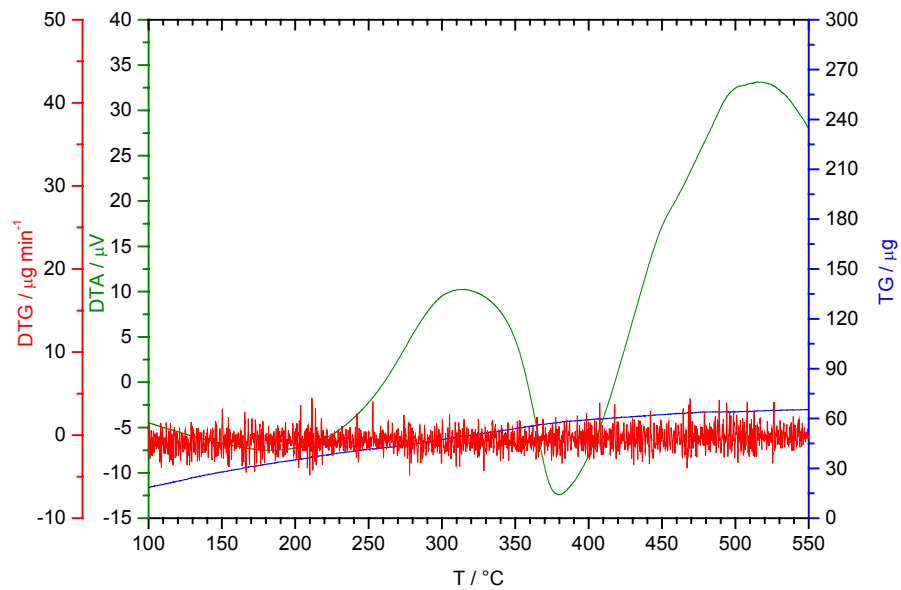


Abb. 10-17 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 5,338 mg, Heizrate : 5 K min⁻¹
Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4)$ = 10 %, $\varphi_0(\text{O}_2)$ = 5 %.

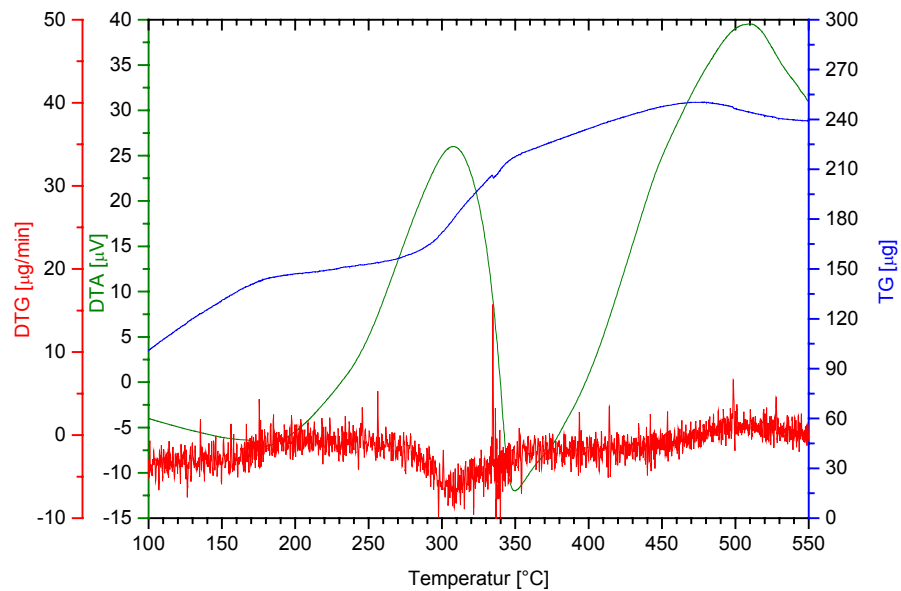


Abb. 10-18 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 39,656 mg, Heizrate : 5 K min⁻¹
Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4)$ = 10 %, $\varphi_0(\text{O}_2)$ = 5 %.

10.6.3 Ethenoxidation - Heizratenvariation

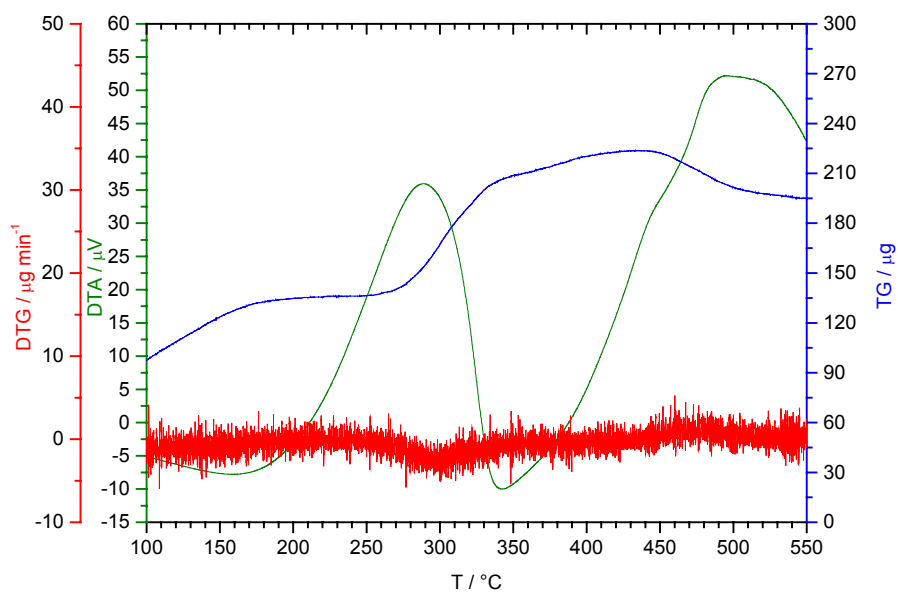


Abb. 10-19 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 43,030 mg, Heizrate : 2 K min⁻¹
 Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$.

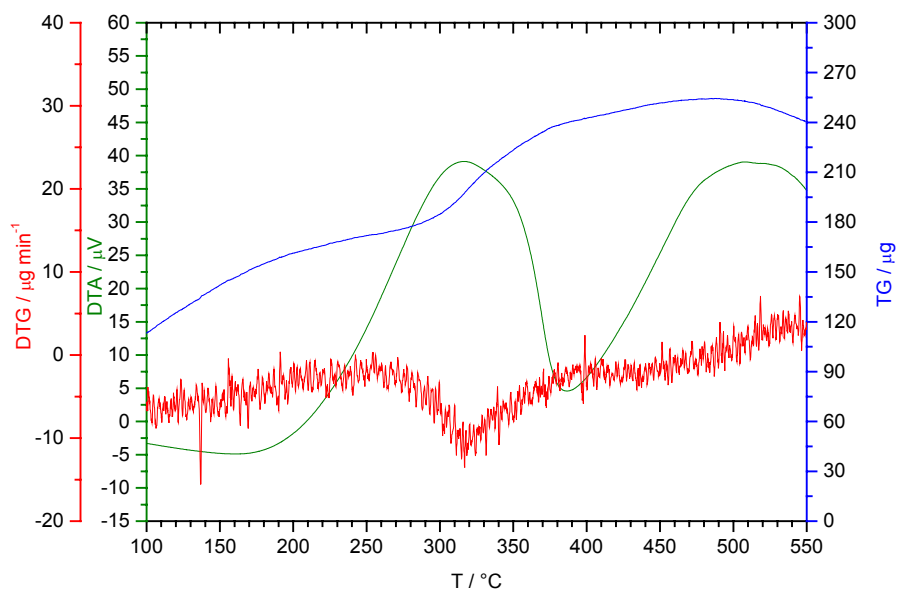


Abb. 10-20 TG/DTA am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 40,854 mg, Heizrate : 10 K min⁻¹
 Volumenstrom: 100 NmL min⁻¹, $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$, $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$.

10.7 Vergleich unterschiedlicher Reaktormodelle

Zur kinetischen Auswertung von Reaktionen, die in kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren stattfinden, wird bei geringen Umsätzen häufig die Konzentrationsdifferenz am Ein- und Ausgang des Reaktors herangezogen. Die Abweichungen, die sich durch diese Vereinfachung ergeben können, werden im Folgenden für einfache Reaktorgrundtypen und Reaktionsmodelle miteinander verglichen. Im Folgenden werden ein stationärer Rührkessel (RK) und Differentialreaktor (DR) näher betrachtet und mit dem idealen Rohrreaktor (RR) verglichen. Als Kriterium für die Größe der Abweichung wird der relative Unterschied der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten herangezogen. Für die Reaktionsmodelle werden nur einfache Potenzansätze betrachtet.

Hierbei wird c_0 am Reaktorein- (L_0) und c am Reaktorausgang (L) gemessen.

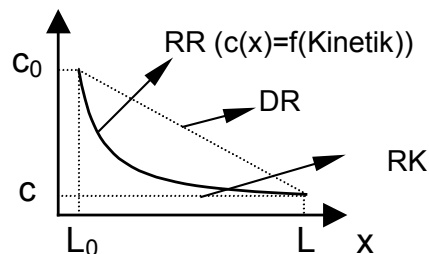


Abb. 10-21 Konzentrations / Orts-Profile unterschiedlicher Reaktorgrundtypen (RR: Rohrreaktor, DR: Differentialreaktor, RK: Rührkessel).

Für die weiterführende Betrachtung stellt sich zunächst die Frage nach der mittleren Konzentration \bar{c} , da für einfache kinetische Modelle oft die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit \bar{r} proportional zur mittleren Konzentration ist:

$$\bar{r} \propto \bar{c}$$

Gl. 10-22

10.7.1 Reaktion 1. Ordnung

Als erstes Beispiel wird eine volumenbeständige Reaktion 1. Ordnung betrachtet und anhand des RK-, DR- und RR-Modells diskutiert:

$$r = k \cdot c$$

Gl. 10-23

10.7.1.1 Rührkessel (RK):

Es gilt:

$$\bar{c} = c = \text{konst.}$$

Gl. 10-24

$$\bar{r}_{\text{RK}} = k \cdot c$$

Gl. 10-25

und unter Einbezug der Umsatzdefinition ergibt sich:

$$\bar{r}_{\text{RK}} = k \cdot c_0 \cdot (1 - U).$$

Gl. 10-26

10.7.1.2 Differentialreaktor (DR):

Es gilt:

$$\bar{c} = \frac{c + c_0}{2} \quad \text{Gl. 10-27}$$

$$\bar{r}_{\text{DR}} = k \cdot \frac{c_0 + c}{2} \quad \text{Gl. 10-28}$$

und unter Einbezug der Umsatzdefinition ergibt sich:

$$\bar{r}_{\text{DR}} = \frac{k}{2} \cdot c_0 \cdot (2 - U). \quad \text{Gl. 10-29}$$

10.7.1.3 Rohrreaktor (RR):

Es gilt:

$$\bar{c} = \frac{1}{\tau} \cdot \int_0^{\bar{\tau}} c(\tau) d\tau \quad \text{mit} \quad c(\tau) = c_0 \cdot e^{-k\tau} \quad \text{Gl. 10-30}$$

$$\bar{c}_{\text{RR}} = \frac{1}{\tau} \cdot c_0 \cdot \int_0^{\bar{\tau}} e^{-k\tau} d\tau \quad \text{Gl. 10-31}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{c_0}{\bar{\tau}} \cdot \left[-\frac{1}{k} \cdot e^{-k\bar{\tau}} \right]_0^{\bar{\tau}} \quad \text{Gl. 10-32}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{c_0}{\bar{\tau}} \cdot \left(-\frac{1}{k} \cdot e^{-k\bar{\tau}} + \frac{1}{k} \right) \quad \text{Gl. 10-33}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{c_0}{k \cdot \bar{\tau}} \cdot (1 - e^{-k\bar{\tau}}) \quad \text{Gl. 10-34}$$

und unter Einbezug der Umsatzdefinition ergibt sich:

$$U_{RR} = U = 1 - e^{-k\bar{\tau}} \quad \text{Gl. 10-35}$$

$$k \cdot \bar{\tau} = -\ln(1 - U) = \ln\left(\frac{1}{1 - U}\right) \quad \text{Gl. 10-36}$$

$$\bar{c}_{RR} = c_0 \cdot \frac{U}{\ln\left(\frac{1}{1 - U}\right)} \quad \text{Gl. 10-37}$$

10.7.1.4 Abweichung des angenommenen Reaktormodells

Als nächstes werden die relativen Abweichungen, die sich durch die zuvor erläuterten Vereinfachungen ergeben können, für die unterschiedlichen Reaktorgrundtypen und Reaktionsmodelle miteinander verglichen.

Als Diskussionsgrundlage der relativen Abweichung soll die relative Differenz zwischen der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit eines RR und des angenommenen Reaktormodells betrachtet werden.

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = \frac{\bar{r}_{RR} - \bar{r}_{\text{Modell}}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{\bar{r}_{\text{Modell}}}{\bar{r}_{RR}} \quad \text{Gl. 10-38}$$

10.7.1.5 Relative Abweichung zum Rührkessels (RK)

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{k \cdot c_0 \cdot (1-U)}{k \cdot c_0 \cdot \frac{U}{\ln\left(\frac{1}{1-U}\right)}} \quad \text{Gl. 10-39}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{(1-U) \cdot \ln\left(\frac{1}{1-U}\right)}{U} \quad \text{Gl. 10-40}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 + \frac{(1-U) \cdot \ln(1-U)}{U} \quad \text{Gl. 10-41}$$

10.7.1.6 Relative Abweichung zum Differentialreaktor (DR)

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{\frac{k}{2} \cdot c_0 \cdot (2 - U) \cdot U}{k \cdot c_0 \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - U}\right)} \quad \text{Gl. 10-42}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{\frac{1}{2} \cdot (2 - U) \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - U}\right)}{U} \quad \text{Gl. 10-43}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 + \frac{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot U\right) \cdot \ln(1 - U)}{U} \quad \text{Gl. 10-44}$$

10.7.2 Reaktion 2. Ordnung

Als zweites Beispiel wird eine volumenbeständige Reaktion 2. Ordnung herangezogen und anhand der drei Reaktormodelle (RK, DR und RR) diskutiert:

$$r = k \cdot c^2 \quad \text{Gl. 10-45}$$

Für den Rührkessel sowie für den Differentialreaktor erhält man die schon unter Kap. 10.7.1.1 und 10.7.1.2 diskutierten Abhängigkeiten. Anders hingegen verhält sich das Modell eines Rohrreaktors (RR), wenn eine Reaktion 2. Ordnung zu Grunde gelegt wird. Die Beschreibung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit \bar{c}_{RR} wird in diesem Abschnitt näher beleuchtet.

10.7.2.1 Rohrreaktor (RR)

Es gilt für eine Reaktion 2. Ordnung:

$$c = c_0 \cdot \frac{1}{1 + k \cdot \tau \cdot c_0} \quad \text{Gl. 10-46}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot c_0 \cdot \int_0^{\bar{\tau}} \frac{1}{1 + k \cdot \tau \cdot c_0} d\tau \quad \text{Gl. 10-47}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{c_0}{\bar{\tau}} \cdot \left[\frac{1}{k \cdot c_0} \cdot \ln(1 + k \cdot \tau \cdot c_0) \right]_0^{\bar{\tau}} \quad \text{Gl. 10-48}$$

$$\bar{c}_{RR} = \frac{1}{k \cdot \bar{\tau}} \cdot \ln(1 + k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0) \quad \text{Gl. 10-49}$$

Berücksichtigt man die Umsatzdefinition $U(\tau)$ einer Reaktion 2. Ordnung im Rohrreaktor, so ergibt sich durch einige Umstellungen der Gleichung der Ausdruck für die mittlere Konzentration \bar{c}_{RR} .

Die Umsatzdefinition lautet dabei:

$$U = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0} = \frac{k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0}{1 + k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0}. \quad \text{Gl. 10-50}$$

Durch Umstellen ergibt sich:

$$1-U = \frac{1}{1+k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0} \quad \text{Gl. 10-51}$$

bzw.

$$k \cdot \bar{\tau} \cdot c_0 = \frac{1}{1-U} - 1 = \frac{1-1+U}{1-U} = \frac{U}{1-U} \quad \text{Gl. 10-52}$$

$$k \cdot \bar{\tau} = \frac{1}{c_0} \cdot \frac{U}{1-U}. \quad \text{Gl. 10-53}$$

Dieser Ausdruck wird in die obige Gleichung für \bar{c}_{RR} eingesetzt, so daß der folgende Zusammenhang resultiert:

$$\bar{c}_{RR} = \frac{c_0 \cdot (1-U)}{U} \cdot \ln\left(1 + \frac{U}{1-U}\right) \quad \text{Gl. 10-54}$$

bzw.

$$\bar{c}_{RR} = c_0 \cdot \frac{1-U}{U} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-U}\right). \quad \text{Gl. 10-55}$$

10.7.2.2 Abweichung des angenommenen Reaktormodells

Analog der Beschreibung im Kap. 10.7.1.4 gilt hier ebenfalls für die relative Abweichung der angenommenen Reaktormodelle:

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = \frac{\bar{r}_{RR} - \bar{r}_{\text{Modell}}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{\bar{r}_{\text{Modell}}}{\bar{r}_{RR}} \quad \text{Gl. 10-56}$$

10.7.2.3 Relative Abweichung zum Rührkessel (RK)

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{k \cdot [c_0 \cdot (1-U)]^2}{k \cdot \left[c_0 \cdot \frac{1-U}{U} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-U}\right) \right]^2} \quad \text{Gl. 10-57}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \left(\frac{U}{\ln\left(\frac{1}{1-U}\right)^2} \right)^2 = 1 - \left(\frac{U}{-\ln(1-U)} \right)^2 \quad \text{Gl. 10-58}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \left(\frac{U}{\ln(1-U)} \right)^2 \quad \text{Gl. 10-59}$$

10.7.2.4 Relative Abweichung zum Differentialreaktor (DR)

Für den Fall des Differentialreaktors ergibt sich entsprechendes:

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \frac{k \cdot \left[\frac{c_0 \cdot (2-U)}{2} \right]^2}{k \cdot \left[c_0 \cdot \frac{1-U}{U} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-U}\right) \right]^2} \quad \text{Gl. 10-60}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \left[\frac{U \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot U\right)}{(1-U) \cdot \ln\left(\frac{1}{1-U}\right)} \right]^2 \quad \text{Gl. 10-61}$$

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{r}_{RR}} = 1 - \left[\frac{U \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot U\right)}{(1-U) \cdot \ln(1-U)} \right]^2 . \quad \text{Gl. 10-62}$$

10.8 Mathematica-Protokolle der Modellierung der TP-Reaktionen

Im Folgendem sind die verwendeten Mathematica-Protokolle aufgelistet. Das dem Modell A zugeordnete Protokoll zeigt das vollständige Skript einschließlich der entsprechenden Ausgabeanweisungen. Letztere sind für alle Protokolle identisch und werden in den Modellen B bis D nicht aufgeführt.

10.8.1 Modell A: Potenzansätze für die Parallel- und Folgeoxidation

```
(* Dreieckschema aus Parallel- und Konsekutivreaktion mit konstanter Heizrate (bet)
```

```
C2H4 (a) + 0.5 O2 (b) -> EO (c)
```

```
C2H4 (a) + 3 O2 (b) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e)
```

```
EO (c) + 2.5 O2 (b) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e)    *)
```

```
(* Versuchsparameter *)
```

```
To=300      (*Kalibriertemperatur Gasversorgung in K*)
```

```
bet=2.5      (*Heizrate in K min-1*)
```

```
mKat=15      (*Masse Katalysator in mg*)
```

```
Vo=20        (*Volumenstrom am Eingang (vor dem Ofen) in NmL min-1*)
```

```
eps=0.44     (*Porosität*)
```

```
rho=4 (*Dichte Katalysator in g cm-3*)
```

```
tau=eps/(1-eps)*mKat/(rho*1000*Vo) (*Verweilzeit bei Kal.-bed. in min*)
```

```
ao =0.006    (*Eingangskonzentration in mol L-1 (Norm- bzw. Kalibrierbedingungen)*)
```

```
bo=0.003
```

```
co=0
```

```
do=0
```

```
eo=0
```

```
(* Modellparameter *)
```

```

k1=9*10^12 (*Präexponentieller Faktor (k0), Einheit je nach
Reaktionsordnung bzw. -modell*)
k2=2*10^16
k3=5*10^17

ea1=82000 (*Aktivierungsenergie in J mol-1*)
ea2=115000
ea3=120000

(* mikro- und makrokinetisches Modell *)

r1=k1*Exp[-ea1/T/8.314]*a[T]*b[T]
r2=k2*Exp[-ea2/T/8.314]*a[T]*b[T]
r3=k3*Exp[-ea3/T/8.314]*b[T]*c[T]

da=((ao-a[T]*T/To)/tau-r1-r2)/bet
db=((bo-b[T]*T/To)/tau-0.5*r1-3*r2-2.5*r3)/bet
dc=((co-c[T]*T/To)/tau+r1-r3)/bet
dd=((do-d[T]*T/To)/tau+2*r2+2*r3)/bet

(* ODGL-Löser*)

sol1=NDSolve[{a'[T]==da,a[300]==ao,b'[T]==db,b[300]==bo,c'[T]==dc,
c[300]==co, d'[T]==dd,d[300]==do},{a,b,c,d},{T,300,1000}];

(* Ausgabe in Datei *)

z1=Table[ Evaluate[{T/.sol1}],{T,300,800,2}]
z2=Table[ Evaluate[{a[T]/.sol1}],{T,300,800,2}]
z3=Table[ Evaluate[{b[T]/.sol1}],{T,300,800,2}]
z4=Table[ Evaluate[{c[T]/.sol1}],{T,300,800,2}]
z5=Table[ Evaluate[{d[T]/.sol1}],{T,300,800,2}]

Put[Table[{Flatten[z1],Flatten[z2],Flatten[z3],Flatten[z4],Flatten[z5]}],
"Konz"]

z1=Table[ Evaluate[{T/.sol1}],{T,300,800,2}]
z2=Table[ Evaluate[{1000*a[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1}],{T,300,800,2}]

```

```

z3=Table[ Evaluate[{1000*b[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1}],{T,300,800,2}]
z4=Table[ Evaluate[{1000*c[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1}],{T,300,800,2}]
z5=Table[ Evaluate[{1000*d[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1}],{T,300,800,2}]

Put[Table[{Flatten[z1],Flatten[z2],Flatten[z3],Flatten[z4],Flatten[z5]}],
"Volant"]

(* Graphische Ausgabe *)

<<Graphics`Legend`
Plot[Evaluate[{a[T]/.sol1,b[T]/.sol1,c[T]/.sol1,d[T]/.sol1}],
{T,300,800},
PlotRange->{{300,800},{0,ao*5/6}}, AspectRatio->0.7,
PlotStyle->{RGBColor[1,0,0],RGBColor[0,1,0],RGBColor[0,0,1],
RGBColor[0,1,1]},
GridLines->Automatic,
DefaultFont->{"Arial",16} ,
ImageSize->600,
AxesLabel->{"T in K","C2H4, O2, EO, CO2,(Konzentration in mol L-1)"}]

sim=Plot[Evaluate[{1000*a[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1,1000*b[T]*8.314*T/10^
5*100/.sol1,1000*c[T]*8.314*T/10^5*100/.sol1,1000*d[T]*8.314*T/
10^5*100/.sol1}],{T,300,800},
PlotRange->{-2.,8},
AspectRatio->0.7,
PlotStyle->{RGBColor[1,0,0],RGBColor[0,0,1],RGBColor[1,0,0.5],
RGBColor[0,0,0],RGBColor[0.5,0.5,0.5], RGBColor[0,0,0]},
GridLines->Automatic,
DefaultFont->{"Arial",16} ,
ImageSize->600,
AxesLabel->{"T","C2H4, O2, EO, CO2, (Volumenanteil in %)"}]

Show[sim,ListPlot
[ReadList["D:\Simulationen\TPRkt15mgC2H4.txt",Table[Number,{2}]],
PlotStyle->{RGBColor[1,0,0]}],ListPlot
[ReadList["D:\Simulationen\TPRkt15mgO2.txt",Table[Number,{2}]],
PlotStyle->{RGBColor[0,0,1]}],ListPlot
[ReadList["D:\Simulationen\TPRkt15mgEO.txt",Table[Number,{2}]],
PlotStyle->{RGBColor[1,0,0.5]}],ListPlot
[ReadList["D:\Simulationen\TPRkt15mgCO2.txt",Table[Number,{2}]],
PlotStyle->{RGBColor[0,0,0]}],PlotRange->{0,2}]

```


10.8.2 Modell B: Sauerstoffeinbau in den Bulk

(*Dreieckschema aus Parallel- und Konsektivreaktion; O₂-Dissoziation vorgelagert; limitierte Bulkdifffusion)

C₂H₄ (a) + O_{2,ads} (b) -> EO (c) + m

C₂H₄ (a) + 6 O_{2,ads} (b) -> 2 CO₂ (d) + 2 H₂O (e) + 6 m

EO (c) + 5 O_{2,ads} (b) -> 2 CO₂ (d) + 2 H₂O (e) + 5 m

O₂ (f) + 2 Kat (m) -> 2 O_{2,ads} (b)

O_{2,ads} (b) + Bulk (n) -> O_{2,bulk} (g) + m *)

(* Versuchsparameter *)

To=300 (* Kalibriertemperatur Gasversorgung in K*)

bet=2.5 (*Heizrate in K min⁻¹*)

mKat=15 (*Masse Katalysator in mg*)

Vo=20 (*Volumenstrom am Eingang (vor dem Ofen) in NmL min⁻¹*)

eps=0.44 (*Porosität*)

rho=4 (*Dichte Katalysator in g cm⁻³*)

tau=eps/(1-eps)*mKat/(rho*1000*Vo) (*Verweilzeit bei Kal.-bed. in min*)

ao=0.006 (*Eingangskonzentration in mol L⁻¹ (Norm- bzw. Kalibrierbedingungen)*)

bo=0

co=0

do=0

eo=0

fo=0.003

go=0

(* Modellparameter *)

no=200

mo=no/30

k1=5*10¹¹ (*Präexponentieller Faktor (k₀), Einheit je nach Reaktionsordnung bzw. -modell*)

k2=5*10¹⁰

```

k3=1*10^18
k4=1*10^5
k5=4*10^25      (*k5 =4*10^20*)

ea1=105*10^3      (*Aktivierungsenergie in J mol-1*)
ea2=95*10^3
ea3=160*10^3
ea4=20*10^3
ea5=300*10^3      (*ea5=230*10^3*)
α=1

(* mikro- und makrokinetisches Modell *)

r1=k1*Exp[-ea1/T/8.314]*a[T]*b[T]
r2=k2*Exp[-ea2/T/8.314]*a[T]*b[T]^α
r3=k3*Exp[-ea3/T/8.314]*c[T]*b[T]^α
r4=k4*Exp[-ea4/T/8.314]*f[T]*m[T]
r5=k5*Exp[-ea5/T/8.314]*n[T]*b[T]

da=((ao-a[T]*T/To)/tau-r1-r2)/bet
db=(-r1-6*r2-5*r3+2*r4-r5)/bet
dc=((co-c[T]*T/To)/tau+r1-r3)/bet
dd=((do-d[T]*T/To)/tau+2*r2+2*r3)/bet
df=((fo-f[T]*T/To)/tau-r4)/bet
dm=(r1+6*r2+5*r3-2*r4+r5)/bet
dn=(-r5)/bet

(* ODGL-Löser *)

sol1=NDSolve[{a'[T]==da,a[300]==ao,b'[T]==db,b[300]==bo,c'[T]==dc,
c[300]==co,d'[T]==dd,d[300]==do,f'[T]==df,f[300]==fo,m'[T]==dm,
m[300]==mo,n'[T]==dn,n[300]==no},
{a,b,c,d,f,m,n},{T,300,800}];

```

10.8.3 Modell C: Partielle, irreversible Desaktivierung des Katalysators

(*Dreieckschema aus Parallel- und Konsekutivreaktion; O₂-Dissoziation vorgelagert; Kat. deaktiviert partiell)

```
C2H4 (a) + O,m (b1) -> EO (c) + m
C2H4 (a) + 6 O,m (b1) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e) + 6 m
EO (c) + 5 O,m (b1) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e) + 5 m
O2 (f) + 2 Kat (m) -> 2 O,m (b1)
Kat (m) -> Kat_tot
O,m (b1) -> Kat_tot
```

```
C2H4 (a) + O,n (b2) -> EO (c) + n
C2H4 (a) + 6 O,n (b2) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e) + 6 n
EO (c) + 5 O,n (b2) -> 2 CO2 (d) + 2 H2O (e) + 5 n
O2 (f) + 2 Kat (n) -> 2 O,n (b2)
```

Bem: chemisch sollen b1 und b2 äquivalent sein, d. h. die entsprechenden Modellparameter wären gleich *)

(* Versuchsparameter *)

```
To=300      (* Kalibriertemperatur Gasversorgung in K*)
bet=2.5      (*Heizrate in K min-1*)
mKat=15      (*Masse Katalysator in mg*)
Vo=20        (*Volumenstrom am Eingang (vor dem Ofen) in NmL min-1*)
eps=0.44     (*Porosität*)
rho=4        (*Dichte Katalysator in g cm-3*)
tau=eps/(1-eps)*mKat/(rho*1000*Vo) (*Verweilzeit bei Kal.-bed. in min*)
```

```
ao =0.006    (*Eingangskonzentration in mol L-1 (Norm- bzw.
Kalibrierbedingungen)*)
```

```
(*b1o=0 und b2o=0*)
```

```
co=0
```

```
do=0
```

```
eo=0
```

```
fo=0.003
```

```
(* Modellparameter *)

kat=0.02
fdes = 0.3
mo=kat*(1-fdes)
no=kat*fdes
b1o=0
b2o=0

k1 =3.5*10^12      (*Präexponentieller Faktor (k0), Einheit je nach
Reaktionsordnung bzw. -modell*)
k2 =5*10^12
k3 =7*10^16
k4 =1*10^9
k5 =9*10^26      (*k5 =4*10^20*)

ea1=89*10^3      (*Aktivierungsenergie in J mol-1*)
ea2=90*10^3
ea3=130*10^3
ea4=20*10^3
ea5=305*10^3      (*ea5=230*10^3*)

(* mikro- und makrokinetisches Modell *)

r1=k1*Exp[-ea1/T/8.314]*a[T]*b1[T]
r2=k2*Exp[-ea2/T/8.314]*a[T]*b1[T]
r3=k3*Exp[-ea3/T/8.314]*c[T]*b1[T]
r4=k4*Exp[-ea4/T/8.314]*f[T]*m[T]
r5=k5*Exp[-ea5/T/8.314]*m[T]
r6=k1*Exp[-ea1/T/8.314]*a[T]*b2[T]
r7=k2*Exp[-ea2/T/8.314]*a[T]*b2[T]
r8=k3*Exp[-ea3/T/8.314]*c[T]*b2[T]
r9=k4*Exp[-ea4/T/8.314]*f[T]*n[T]
r10=k5*Exp[-ea5/T/8.314]*b1[T]

da=(ao-a[T]*T/To)/tau-r1-r2-r6-r7)/bet
db1=(-r1-6*r2-5*r3+2*r4-r10)/bet
db2=(-r6-6*r7-5*r8+2*r9)/bet
```

```

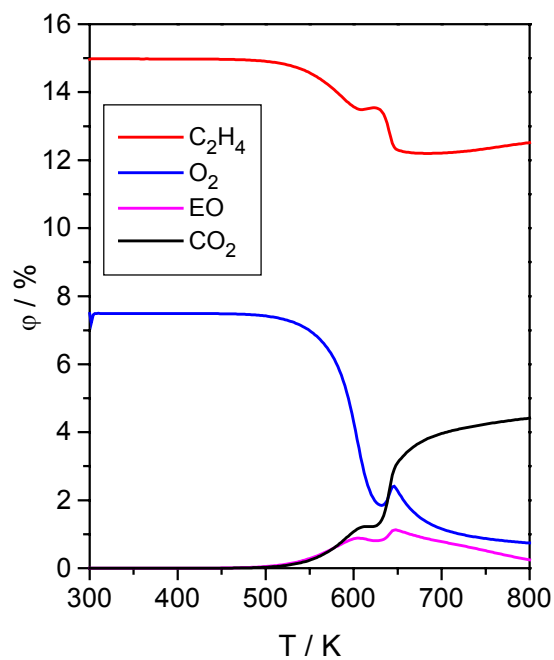
dc=((co-c[T]*T/To)/tau+r1-r3+r6-r8)/bet
dd=((do-d[T]*T/To)/tau+2*r2+2*r3+2*r7+2*r8)/bet
df=((fo-f[T]*T/To)/tau-r4-r9)/bet
dm=(r1+6*r2+5*r3-2*r4-r5)/bet
dn=(r6+6*r7+5*r8-2*r9)/bet

(* ODGL-Löser *)

sol1=NDSolve[{a'[T]==da,a[300]==ao,b1'[T]==db1,b1[300]==b1o,
b2'[T]==db2,b2[300]==b2o,c'[T]==dc,c[300]==co,d'[T]==dd,d[300]==do,
f'[T]==df,f[300]==fo,m'[T]==dm,m[300]==mo,n'[T]==dn,n[300]==no},
{a,b1,b2,c,d,f,m,n},{T,300,800}];

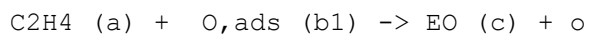
```

10.8.4 Modell D: Zwei unterschiedlich, aktive Sauerstoffspezies



(*Differentialreaktor mit Dreieckschema, O-Adsorption und zwei O-Spezies am Kat.)

Bsp.



$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (a)} + 6 \text{ O}_{\text{ads}} \text{ (b}_2\text{)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (d)} + 2 \text{ H}_2\text{O (e)} + 6 \text{ m}$

$\text{EO (c)} + 5 \text{ O}_{\text{ads}} \text{ (b}_2\text{)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (d)} + 2 \text{ H}_2\text{O (e)} + 5 \text{ m}$

$\text{O}_2 \text{ (f)} + 2 \text{ Kat (m)} \rightarrow 2 \text{ O}_{\text{ads}} \text{ (b}_2\text{)}$

$\text{O}_{\text{ads}} \text{ (b}_2\text{)} + \text{Bulk (n)} \rightarrow \text{O}_{\text{bulk}} \text{ (g)} + \text{m}$

$\text{O}_2 \text{ (f)} + 2 \text{ Kat (o)} \rightarrow 2 \text{ O}_{\text{ads}} \text{ (b}_1\text{)}$

Bem: b1 ist selektiv, b2 ist unselektiv und wird in den Bulk (limitiert) eingebaut*)

(* Versuchsparameter *)

To=300 (*Kalibriertemperatur Gasversorgung in K*)

bet=2 (*Heizrate in K min⁻¹*)

mKat=15 (*Masse Katalysator in mg*)

Vo=20 (*Volumenstrom am Eingang (vor dem Ofen) in NmL min⁻¹*)

eps=0.44 (*Porosität*)

rho=4 (*Dichte Katalysator in g cm⁻³*)

tau=eps/(1-eps)*mKat/(rho*1000*Vo) (*Verweilzeit bei Kal.-bed. in min*)

ao =0.006 (*Eingangskonzentration in mol L⁻¹ (Norm- bzw. Kalibrierbedingungen)*)

b1o=0

b2o=0

co=0

do=0

eo=0

fo=0.003

(* Modellparameter *)

no=0.25

mo=no/100

oo=no/166

k1=5*10¹¹ (*Präexponentieller Faktor (k0), Einheit je nach Reaktionsordnung bzw. -modell*)

k2=1*10¹⁰

k3=1*10²²

k4=1*10⁶

k5=4*10²⁸

```
k6 =1*10^6
```

```
ea1=90*10^3    (*Aktivierungsenergie in J mol-1*)
```

```
ea2=100*10^3
```

```
ea3=250*10^3
```

```
ea4=20*10^3
```

```
ea5=310*10^3
```

```
ea6=20*10^3
```

```
(* mikro- und makrokinetisches Modell *)
```

```
r1=k1*Exp[-ea1/T/8.314]*a[T]*b1[T]
```

```
r2=k2*Exp[-ea2/T/8.314]*a[T]*b2[T]
```

```
r3=k3*Exp[-ea3/T/8.314]*c[T]*b2[T]
```

```
r4=k4*Exp[-ea4/T/8.314]*f[T]*m[T]
```

```
r5=k5*Exp[-ea5/T/8.314]*n[T]*b2[T]
```

```
r6=k6*Exp[-ea6/T/8.314]*f[T]*(oo-b1[T])
```

```
da=((ao-a[T]*T/To)/tau-r1-r2)/bet
```

```
db1=(-r1+2*r6)/bet
```

```
db2=(-6*r2-5*r3 +2*r4-r5)/bet
```

```
dc=((co-c[T]*T/To)/tau+r1-r3)/bet
```

```
dd=((do-d[T]*T/To)/tau+2*r2+2*r3)/bet
```

```
df=((fo-f[T]*T/To)/tau-r4-r6)/bet
```

```
dm=(6*r2+5*r3-2*r4+r5)/bet
```

```
dn=(-r5)/bet
```

```
(* ODGL-Löser *)
```

```
sol1=NDSolve[{a'[T]==da,a[300]==ao,b2'[T]==db2,b2[300]==b2o,
c'[T]==dc,c[300]==co,d'[T]==dd,d[300]==do,f'[T]==df,f[300]==fo,
m'[T]==dm,m[300]==mo,n'[T]==dn,n[300]==no,b1'[T]==db1,b1[300]==b1o},
{a,b1,b2,c,d,f,m,n},{T,300,800}];
```

11 Literaturverzeichnis

- Ake-82 L. M. Akella, H. N. Lee, *J. Catal.* **1982**, 77, 499.
- Al-88 M. A. Al-Saleh, M. S. Al-Ahmadi, M. A. Shalabi, *Chem. Eng. J.* **1988**, 73, 37.
- Ald-92 Aldrich-Katalog, Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG, Steinheim, **1992** 84.
- Alt-81 E. Alter, L. Bruns, W. Volprecht, DE 3014091, Erdölchemie, **1981**.
- Au-83 C. T. Au, S. Singh-Boparai, M. W. Roberts, *J. Chem. Faraday. Trans. 1* **1983**, 9, 1779-1791.
- Bac-81 C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, *Surf. Sci.* **1981**, 104, 300-317.
- Bac-83 C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **1983**, 128, 81-103.
- Bae-87 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie*, Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- Ban-83 C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed., McGraw-Hill London, **1983**, 115.
- Bao-93 X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97 (3), 322-324.
- Bao-95 X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmppfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 171-183.
- Bar-80 M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1980**, 97, 101.
- Ben-76 C. O. Bennett, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1976**, 13, 121.

- Böh-99 R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22, 747-750.
- Bon-62 G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London and New York, **1962**.
- Bor-95 P. Borman, K. R. Westerterp, *Ind. Chem. Res.* **1995**, 34, 49–58.
- Bri-88 P. J. Brimmer, P. R. Griffith, *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42, 242-247.
- Bul-95 D. A. Bulushev, E. A. Paukshtis, Y. N. Nogin, B. S. Bal`zhinimaev, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 123, 301-322.
- Cam-88 C. T. Campbell, *J. Catal.* **1988**, 52, 80.
- Car-88 E. A. Carter, W. A. Goddard, *Journal of Catalysis* **1988**, 112, 80-92.
- Car-89 E. A. Carter, W. A. Goddard, *Surface Science* **1989**, 243-289.
- Caw-80 J. M. Cawse in Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., vol. 9, John Wiley & Sons, **1980**, 432-471.
- Che-98 M. Che, C. O. Bennet, *Advances in Catalysis* **1989**, 36, 55-172.
- Cla-82 R. Clark et al., *Advances in Infrared an Raman Spectroscopy*, Vol. 9, Hexden, London, **1982**, 63-129.
- Con-91 P. T. Connor, S. Kovenlioglu, D. C. Shelly, *Appl. Catal.* **1991**, 71, 247-263.
- Cza-64 A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (10), 2765-2772.
- Dau-79 F. M. Dautzenberg, J. N. Helle, R. A. van Santen, H. Verbeek, *J. Catal.* **1979**, 50, 8-14.
- Dro-99 A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *GIT Laborfachzeitschrift* **1999**, 43, 476-479.
- Eic-62 W. Eichenauer, G. Müller, Z., *Metallkde.* **1962**, 53 (5), 321-324.
- Eth-99 *Ethylenoxide*, 2nd ed., Users guide from Dow Chemical, Shell, Sunoco and Equistar Chemicals, **1999**.
- Fai-50 D. F. Fairbanks, C. R. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, 42, 471.

- Fal-83 J. L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1983**, 25 (2), 141-227.
- Fal-90 J. A. Schwarz, J. L. Falconer, *Catalysis Today*, **1990**, 7, 1-92.
- Far-88 D. Farin, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2039-2045.
- Fit-89 E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1989**, 278.]:
- For-75 E. L. Force, A. T. Bell, *J. Catal.* **1975**, 38, 440-460.
- Fra-90 D. J. J. Fraser, P. R. Griffith, *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 193-199.
- Ful-78 M. P. Fuller, P. R. Griffith, *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1906-1910.
- Gad-87 R. Gade, U. Kaden, D. Fassler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, 83, 2201-2210.
- Gat-92 B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, **1992**, 311 ff.
- Gha-83 S. Ghazali, D. W. Park, G. Gau, *Appl. Catal.* **1983**, 6, 195.
- Goc-95 S. N. Gocharova, E. A. Paukshtis, B. S. Bal`zhinimaev, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 126, 67-84.
- Gra-81 R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Advances in Catalysis* **1981**, 30, 133-162.
- Gri-00 A. Griebel, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **2000**.
- Gri-82 P. R. Griffith, M. P. Fuller in, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (R. Clark et al., Hrsg.), Bd. 9, Kap. 2, Heyden, London, **1982**, 63-129.
- Gue-95 D. M. A. Guerin, A. G. Alvarez, *Cryst. Rev.* **1995**, 4, 261-281.
- Hag-96 J. Hagen, *Technische Katalyse*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- Ham-84 I. M. Hamadeh, D. King, P. R. Griffith, *J. Catal.* **1984**, 88 (2), 264-272.

- Har Harrick Scientific Corporation, *Gerätebeschreibungen*, Ossining, New York, USA.
- Hec-76 H. G. Hecht, J. Res., *Nat. Bur. Stand. - A. Physics and Chemistry* **1976**, 80A(4), 567-583.
- Her-96 D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, Z., *Phys. Chem.* **1996**, 197, 67-96.
- Hir-54 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molekular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, **1954**.
- Hof-87 H. Hofmann, E. Müller-Erlwein, *Chem.-Ing.-Tech.* 59 (12) **1987**, 956-957.
- Hof-89 H. Hofmann, *Dynamic experiments for the analysis of complex heterogeneous catalytic reactions*, in: *Dechema-Monographs*, Band 120, VCH Verlagsgesellschaft, **1989**, 31-45.
- Hol-91 P. D. Holmes, G. S. McDougall, I. C. Wilcock, K. C. Waugh, *Catal. Today* **1991**, 9, 15-22.
- Jak-98 M. Jakubith, *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, **1998**.
- Kei-00 A. Garayhi, F.J. Keil, *Chem. Technik* **2000**, 52 (2), 80-89.
- Kil-73 P. A. Kilty, N. C. Rol, W. M. H. Sachtler, *Catal. Proc. Int. Congr.* **1973**, 5th 2, 929-943.
- Klo-85 D. Klose, P. Kripylo, L. Mögling, *Chem. Techn.* **1985**, 37 (12), 506-509.
- Klu-71 P. D. Klugherz, P. Harriot, *AIChE J.* **1971**, 17, 856-866.
- Kob-82a M. Kobayashi, *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 393.
- Kob-82b M. Kobayashi, *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 403.
- Kor-64 G. Kortüm, H. Delfs, *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 405-413.

- Kor-69 G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1969**.
- Kor-90 E. H. Korte, *Infrarot-Spektroskopie diffus reflektierender Proben, Analytiker Taschenbuch*, **1990**, Bd. 9, 91-123.
- Kra-00 K. Krauß, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2000**.
- Kri-82 P. Kripylo, *Chem. Techn.* **1982**, 34 (7), 371-373.
- Kri-89 P. Kripylo, M. Fouzan, K. H. Heinrich, *Chem. Techn.* **1989**, 41 (12), 523-525.
- Kri-94 Z. Krivacsy, J. Hlavay, *Talanta* **1994**, 41(7), 1143-1149.
- Kub-31 P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593-601.
- Kub-48 P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448-457; *errata J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 1067.
- Kub-83 L. Kubelkova, H. Hoser, A. Riva, F. Trifiro, *Zeolites* **1983**, 3, 244-248.
- Kun-99 J. Kunert, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt **1999**.
- Lap-98 I. Lappas, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1998**.
- Lef-31 T. E. Lefort, FR Patent Nr. 729952, **1931**.
- Lef-35 T. E. Lefort, US Patent Nr. 1998878, **1935**.
- Man-91 A. Mandelis, F. Boroumand, H. Van den Bergh, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, 47A(7), 943-971.
- Mar-76 R. L. Martin, P. J. Hay, *Surf. Sci.* **1983**, 130, 283 und H. A. Engelhard, D. Menzel, *Surf. Sci.* **1976**, 57, 591.
- Mel-63 N. T. Melamed, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 560-570.
- Met-72 P. L. Metcalf, P. Harriot, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1972**, 11, 478-484.
- Mil-95 G. J. Millar, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91* **1995**, 22, 4149-4159.

- Mit-93 M. B. Mitchell, *Fundamentals and applications of diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*, *Adv. Chem. Ser.* (Structure-Property Relations in Polymers) (Urban & Craver, Hrsg.), Bd. 236, Kap. 13, *American Chemical Society* **1993**, 351-375.
- Mül-98 E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 1. Auflage, B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, **1998**.
- Nag-96 A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, D. Herein, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1996**, 197, 67-96.
- Oze-84 B. J. Ozero, R. Landau, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 1st ed., vol. 20, Marcel Dekker, New York, **1984**, 274-318.
- Par-71 N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 526.
- Par-87 D. W. Park, G. Gau, *J. Catal.* **1987**, 105, 81.
- Pet-85 L. Petrov, A. Eliyas, D. Shopov, *Appl. Catal.* **1985**, 18, 87.
- Que-94 C. A. Querini, S.C. Fung, *Appl. Catal. A: General* **1994**, 117, 53-74.
- Rei-88 D. Reinecke, A. Jansen, F. Fister, U. Schernau, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1221.
- Rei-95 T. Reiß, *Dissertation*, TH Darmstadt **1995**.
- Rob-93 J. T. Roberts, R. J. Madix, W. W. Crew, *J. Catal.* **1993**, 141, 300-307.
- Ros-83 J. R. H. Ross, *Catalysis Today* **1990**, 7, 309-438.
- Sac-81 W. M. H. Sachtler, C. Backx, R. A. van Santen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1981**, 23 (1&2), 127-149.
- San-86 R. A. van Santen, C. P. M. De Groot, *J. Catal.* **1986**, 98, 530-539.
- San-87 R. A. van Santen, H. P. C. E. Kuipers, *Advances in Catalysis* **1987**, 35, 265-321.
- San-88 R. A. van Santen und H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **1988**, 35, 265-321.

- San-97 R. A. van Santen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Knözinger H., Weitkamp J. Ertl G., Hrsg.), Bd. 5, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1997**, 2244-2252.
- Sch-88 M. Schwarzmann, W. D. Mroß, K. H. Böhning, *Chem.-Ing.-Tech.* **1988**, 60 (9), 657-661.
- Sex-80 B. A. Sexton, R. J. Madix, *Chem. Phys. Lett.* **1980** 76, 81.
- Sim-75 E. L. Simmons, *Appl. Opt.* **1975**, 14, 1380-1386.
- Sor-92 L. Sordelli, R. Psaro, C. Dossi, A. Fusi, *In Situ Characterization of Rhodium Hydroformulation Catalysts, in: Catalysis and Surface Characterization* (T. J. Dines et al., Hrsg.), **1992**, 127-135.
- Sto-86 M. Stoukides, S. Pavlou, *Chem. Eng. Commun.* **1986**, 44, 53.
- Tho-97 J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 1. Auflage VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, 50 ff.
- Ull-80 *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.
- Ull-87 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 22, 5th ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1987**.
- VDI-91 VDI-Wärmeatlas, 6. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1991**.
- Ver-80 X. E. Verykios, F. P. Stein, R. W. Coughlin, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 22 (2), 197-234.
- Wal-91 W. Walter, H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel, Stuttgart, **1991**.
- Web D. Weber, Fa. Biorad, mündliche Mitteilung.
- Wes-84 P. Westerfeld, *Thermoelemente und Widerstandsthermometer, Tabellenbuch*, Firmenschrift Mannesmann Hartmann & Braun, **1984**.
- Wes-84 P. Westerfeld, *Thermoelemente und Widerstandsthermometer, Tabellenbuch*, Firmenschrift Mannesmann Hartmann & Braun, **1984**.

- Wie-94 K. Weissermehl, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Auflage, VCH, Weinheim, **1994**.
- Wie-96 J. Weigel, C. Fröhlich, A. Baiker, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: General* **1996**, 140, 29-45.
- Woe-88 P. C. M. Woerkom, *Advances in Applied Infrared Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (M. W. Mackenzie, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, **1988**, 323 ff.
- Woj-97 B. W. Wojciechowski, *Catalysis Today* **1997**, 36, 167-226.
- Wol-98 M. Wolf, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt **1998**.
- Wu-75 J. C. Wu, P. Harriott, *J. Catal.* **1975**, 39, 395-402.

Lebenslauf

Personaldaten: geb. am 27.7.1963 in Koblenz, verheiratet, deutsch

Schulbildung:

08/69 - 06/73	Grundschule in Cagliari (Italien), Mainz und Hochheim
08/73 - 08/80	Main-Taunus-Gymnasium in Hofheim
08/84 - 07/88	Fachhochschulreife auf Abendschulbasis an der Paul-Ehrlich-Schule in Höchst

Berufsausbildung:

09/80 - 02/83	Ausbildung zum Chemiefacharbeiter in der Hoechst AG
08/84 - 07/88	Weiterbildung auf Abendschulbasis zum Staatlich geprüften Techniker Fachrichtung Chemietechnik - Schwerpunkt Betriebstechnik an der Paul-Ehrlich-Schule in Höchst

Studium:

09/88 - 07/89	Chemische Technologie, FH Darmstadt (Erwerb der fachgebundenen Hochschulreife)
10/89 - 11/95	Chemie, TH Darmstadt
seit 01/96	Promotionsstudium, TU Darmstadt

Berufstätigkeit:

- 02/83 - 07/86 Betrieblicher Mitarbeiter in der semisynthetischen Humaninsulinproduktion bei der Hoechst AG
- 08/86 - 09/88 Hauptamtlicher Ausbilder für die Berufsgruppen Chemikant, Pharmakant, Industriemeister und betriebliche Mitarbeiter in den Schwerpunkten mechanische und thermische Verfahrenstechnik, Meß- und Regeltechnik sowie betriebstechnische Grundelemente und -operationen bei der Hoechst AG
- 11/88 - 09/91 Freier Mitarbeiter in der Abteilung für Aus- und Weiterbildung der Hoechst AG
- 02/96 - 12/96 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt im Rahmen von Drittmittelprojekten: „Erforschung der Adsorption von N-haltigen Zuckern an Hydrierkatalysatoren“ und „Saccharosefolgechemie - Gewinnung von Tensiden durch heterogen katalysierte, reduktive Aminierung von Palatinose“
- 12/96 - 09/01 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt im Rahmen einer vollen Landesstelle. Mitarbeit bei Forschungsprojekten im Fachgebiet Heterogene Katalyse: Untersuchungen zur Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, zur silberkatalysierten Direktoxidation einfacher Olefine sowie zur NO_x-Einspeicherung bei Abgaskatalysatoren mittels instationärer, kinetischer Methoden (TPD, TPO, TPR, CPO, CPR, SSITKA) und DRIFT-Spektroskopie.

Hochheim, den 25.01.2002

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen oder veröffentlicht:

Zeitschriften

R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel
Konzentrationsprogrammierte Reaktionstechnik - Eine Methode zur Beurteilung des Anwendungspotentials instationärer Prozeßführungen bei Partialoxidationen
Chem. Ing. Techn. 71(3) (1999) 226-230.

M. Fehlings, A. Drochner, H. Vogel
Katalysatorforschung Heute
Thema Forschung, Technische Universität Darmstadt Nr. 1 (1999) 136-142.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel
DRIFT-Spektroskopie zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen
GIT Laborfachzeitschrift 43 (1999) 476-479.

R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel
Concentration Programmed-Reaction - A method to evaluate the potential of application of transient process control in partial oxidations
Chem. Eng. Technol. 22 (1999) 747-750.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel
Eine neue DRIFTS-Zelle zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen
Chem.-Ing.-Techn. 71(8) (1999) 861-864.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel
A New DRIFTS-Cell for the In-Situ Investigation of Heterogeneously Catalysed Reactions
Chem. Eng. Technol. 23(4) (2000) 319-322.

K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel
Characterisation of the structure of adsorbates - An in situ DRIFTS-study of the partial oxidation of unsaturated aldehydes on Mo/V-oxide catalysts -
J. Mol. Catal. A: Chem. 162 (2000) 405-414.

A. Drochner, M. Fehlings, A. Griebel, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Ein Schlüssel zu Adsorbatstrukturen - DRIFT-Spektroskopie in situ -
hessen, Hessische Technologiestiftung, Hessisches Ministerium für Wissenschaft
und Kunst (2000) A/15.

R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel
Interaction of Surface- and Bulk-Oxygen in Mo/V-mixed Oxides during the Partial
Oxidation of an unsaturated Aldehyd – A Concentration-Programmed-Reduction-
Study
Stud. Surf. Sci. Catal. 130B (2000) 1739-1744.

M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel
Mo/V-Mischoxide - Ein neues Katalysatorsystem zur Oxidehydrierung von
Isobutyraldehyd?
Chem. Ing. Tech. 73 (2001) 7, 864-868.

M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Oxygen transport in Mo/V-mixed oxides - An ^{18}O -isotop exchange study under
technical conditions
J. Mol. Catal. A: Chem. 177 (2002) 237-245.

M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Mo/V-mixed-oxides - A new catalyst-system for the formation of methacrolein by
oxidative dehydrogenation of isobutyraldehyde
Chem. Eng. Technol. in press.

Patentanmeldung

Erfinder: M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst
Anmelder: BASF AG
Meßzelle, Spektrometer sowie Spektroskopieverfahren zur Untersuchung von
Proben mittels elektromagnetischer Strahlung
O. Z. 0050/49800 (03.09.1999)
DE 19910291 A1

Vorträge

R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel
Zeit- und produkt aufgelöste instationäre Kinetik zur in-situ-Untersuchung
heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen

3. Merseburger Fachtagung, Automatisierung, Meßtechnik und Experimente in der
chemischen Reaktionstechnik, Merseburg, 6.-7.11.1997.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Transiente Untersuchungen bei der Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden
an Mo/V-Mischoxiden
Bunsentagung, Würzburg, 1.-3.6.2000.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Examination of partial oxidation of unsaturated aldehydes on Mo/V-mixed-oxides
4th World Congress on Oxidation Catalysis, Potsdam / Berlin, 16.-21.9.2001.

A. Drochner, A. Griebel, J. Kunert, H. Vogel
Einfluss der Gasphase auf In-Situ-DRIFTS-Messungen am Beispiel der
silberkatalysierten Ethenoxidation
XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 20.-22.3.2002.

Poster

R. Böhling, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel
Application of Temperature- and Concentration-Programmed Reactions for the
Characterisation of Heterogeneous Catalysts
1. NICE Workshop „Catalyst Testing and Characterisation“, Frankfurt, 24.-
25.6.1997.

A. Drochner, K. Krauß, M. Fehlings, H. Vogel
Entwicklung einer neuen Meßzelle für die in-situ-DRIFT-Spektroskopie heterogen
katalysierter Reaktionen
XXXII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Friedrichroda, 17.-19.3.1999.

K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, H. Vogel
Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden an oxidischen Katalysatoren - Eine In-situ-DRIFTS-Studie -
XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 22.-24.3.2000.

A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, K. Krauß, H. Vogel
Untersuchungen zum Potential der TG/DTA-MS zur instationären
Charakterisierung von Heterogenkatalysatoren unter technischen Bedingungen
XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 22.-24.3.2000.

M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Untersuchungen zur Reoxidation von oxidischen Katalysatoren - Eine ^{18}O -
Isotopenaustauschstudie an Mo/V-Mischoxiden unter technischen Bedingungen
XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 22.-24.3.2000.

R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel
Interaction of Surface- and Bulk-Oxygen in Mo/V-mixed Oxides during the Partial
Oxidation of an unsaturated Aldehyd – A Concentration-Programmed-Reduction-
Study
12th International Congress on Catalysis, Granada, Spain, 9.-14.7.2000

A. Drochner, A. Griebel, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
DRIFTS-Untersuchungen zur silberkatalysierten Ethylenepoxidierung mit einem
Quasi-Zweistrahlf-Verfahren
XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 21.-23.3.2001.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Präparativer Einfluß auf Morphologie und Redoxverhalten des Mo/V-
Mischoxidsystems
XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 21.-23.3.2001.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
Mo/V-Mischoxide - Ein neues Katalysatorsystem für die oxidative Dehydrierung
von Isobutyraldehyd zu Methacrolein?
XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 21.-23.3.2001.

A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, J. Kunert, H. Vogel
In-situ examinations during the partial oxidation of ethylene and propylene on
silver catalysts
4th World Congress on Oxidation Catalysis, Potsdam / Berlin, 16.-21.9.2001.

Alfons Drochner

Hochheim, den 23.05.2002

Geschwister-Scholl-Str. 21

65239 Hochheim

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig
und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Alfons Drochner

Alfons Drochner

Hochheim, den 23.05.2002

Geschwister-Scholl-Str. 21

65239 Hochheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Alfons Drochner